

subex
reborn candle

—

██████████

18

Président

Examineurs

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANCY**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Yves NARDON

**CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DU METHANE
ADSORBE SUR DES HALOGENURES LAMELLAIRES**

Soutenue le 9 septembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. X. DUVAL

Président

D. BALESDENT

Y. LARHER

A. THOMY

Examineurs



CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DU METHANE
ADSORBE SUR DES HALOGENURES LAMELLAIRES

par

Yves NARDON

- ERRATA -

- Page 12 équation II.11, ajouter le signe " $\approx$ " devant $\frac{3}{2}$
- Page 14 1ère ligne : lire $f_{\infty}^{(\infty)}$ au lieu de $f^{(\infty)}$
- Page 27 1ère ligne du dernier alinéa : lire "iodure de zinc"
- Page 45 3ème ligne à partir du bas : lire $|h_o^{(\infty)}|$ au lieu de $h_o^{(\infty)}$ et
 $\int_o^T f$ au lieu de $\int_o^T$
- Page 46 tableau IV.5 : lire $u^{(\infty)}$ au lieu de $u^{()}$
- Page 48 6ème ligne : lire ΔV au lieu de V ;
dernière ligne, lire χ_T au lieu de α_T
- Page 49 12ème ligne : lire les valeurs de χ_T au lieu de les valeurs de T
- Page 79 lire 46,9 % au lieu de 46,9
- P. 89 à 100 remplacer les expressions $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{u^{(\infty)}}$ par $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$
- Page 109 18ème ligne : lire $s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} \approx 0$

Page 119

équation [VI. 4] : lire $\sqrt{\epsilon^{(a)} \epsilon^{(s)}}$

au lieu de $\sqrt{\epsilon^{(a)} \epsilon^{(s)}}$;

équation [VI. 5] : lire $\sqrt{u_{\perp}^{(\infty)} u_{\perp}^{(s)}}$

au lieu de $u_{\perp}^{(\infty)} u_{\perp}^{(s)}$;

équation [VI. 7] : lire $\sqrt{u_{\perp}^{(\infty)} u_{\perp}^{(s)}}$

au lieu de $\sqrt{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(s)}}$.

16ème ligne : lire $u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}$

au lieu de $u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}$ et $|u_{\perp}^{(\infty)}|$ au lieu de $u_{\perp}^{(\infty)}$;

17ème ligne : lire $|u_{\perp}^{(\infty)}| > \frac{1}{4} |u_{\perp}^{(s)}|$ au lieu de $u_{\perp}^{(\infty)} > u_{\perp}^{(s)}$;

tableau VI. 9 : 4ème colonne, lire : $\frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}}{\Delta u_{\perp}^{(\infty)}}$ au lieu de :

$\frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}}{\Delta u^{(\infty)}}$ et 3ème colonne, lire : $\Delta u_{\perp}^{(\infty)}$ au lieu de $\Delta u^{(\infty)}$

Page 123

tableau VI. 11, dernière colonne, lire : $s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)}$ au lieu de : $s^{(1)} - s^{(\infty)}$

Page 131

avant-dernière ligne de texte : lire "minimum" au lieu de maximum

Page 132

figure VI. 9 : lire en abscisse "-10" au lieu de -20

Page 133

6ème ligne : lire ($i = -17,0$ %) au lieu de ($i = -17,0$)

Page 151

15ème ligne : lire "celle de χ_T " au lieu de celle de T

Page 152

12ème ligne : lire "excepté dans le cas" au lieu de dans le cas

Page 153

4ème ligne : lire " $T > T_{2c}$ " au lieu de $T < T_{2c}$

Page 157

6ème ligne : lire $u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}$ au lieu de $u^{(\infty)} - u^{(1)}$

Page 160

22ème ligne : $0,39 < T_{2c}/T_{3c} < 0,41$ au lieu de : $0,39 \quad T_{2c}/T_{3c} \quad 0,41$

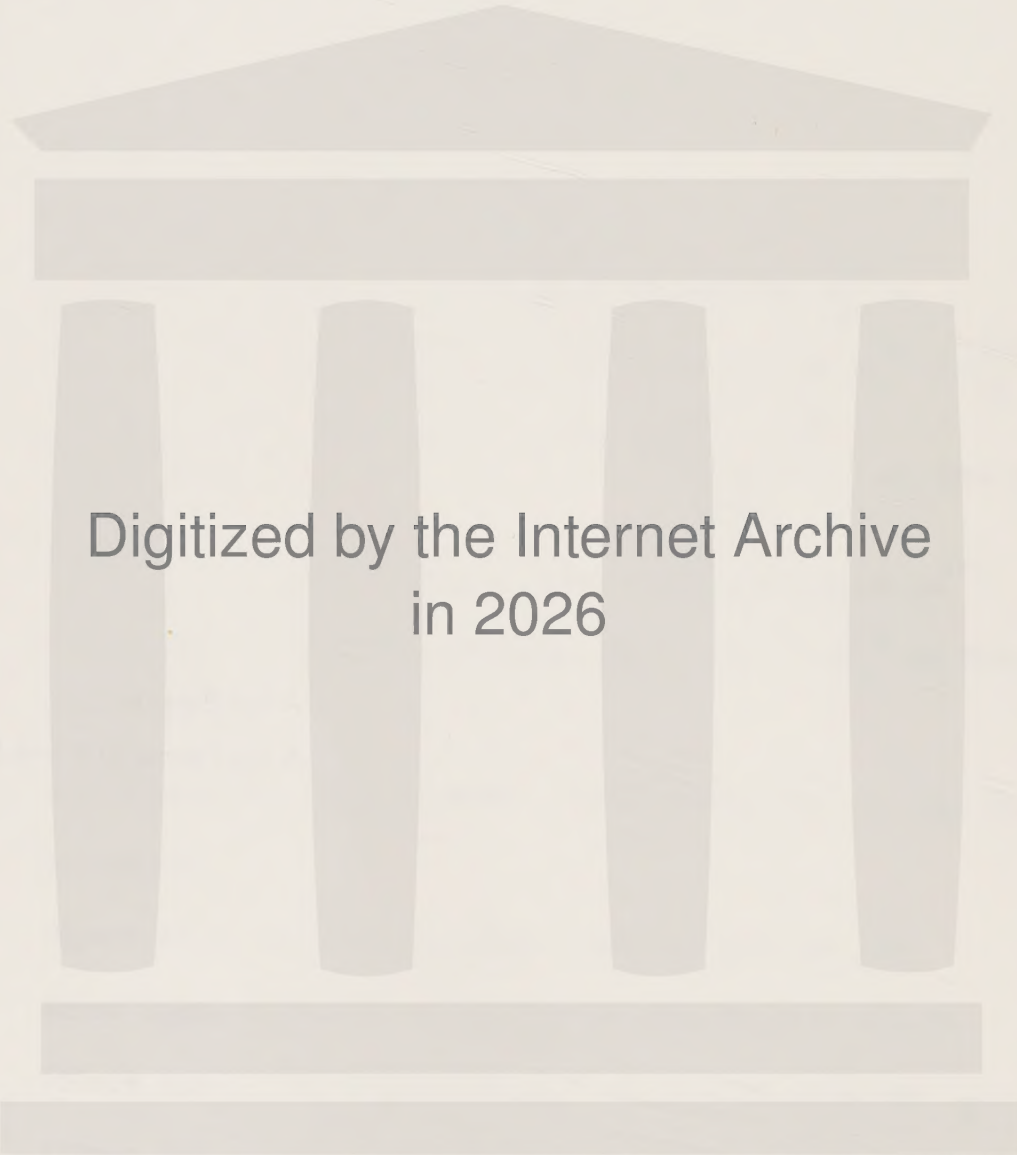
Page 164

11ème ligne : lire ($i \approx 0$) au lieu de ($i \quad 0$)

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	15
CHAPITRE II. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	35
CHAPITRE III. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	55
CHAPITRE IV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	75
CHAPITRE V. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	95
CHAPITRE VI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	115
CHAPITRE VII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	135
CHAPITRE VIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	155
CHAPITRE IX. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	175
CHAPITRE X. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	195
CHAPITRE XI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	215
CHAPITRE XII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	235
CHAPITRE XIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	255
CHAPITRE XIV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	275
CHAPITRE XV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	295
CHAPITRE XVI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	315
CHAPITRE XVII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	335
CHAPITRE XVIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	355
CHAPITRE XIX. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	375
CHAPITRE XX. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	395
CHAPITRE XXI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	415
CHAPITRE XXII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	435
CHAPITRE XXIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	455
CHAPITRE XXIV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	475
CHAPITRE XXV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	495
CHAPITRE XXVI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	515
CHAPITRE XXVII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	535
CHAPITRE XXVIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	555
CHAPITRE XXIX. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	575
CHAPITRE XXX. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	595
CHAPITRE XXXI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	615
CHAPITRE XXXII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	635
CHAPITRE XXXIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	655
CHAPITRE XXXIV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	675
CHAPITRE XXXV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	695
CHAPITRE XXXVI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	715
CHAPITRE XXXVII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	735
CHAPITRE XXXVIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	755
CHAPITRE XXXIX. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	775
CHAPITRE XL. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	795
CHAPITRE XLI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	815
CHAPITRE XLII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	835
CHAPITRE XLIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	855
CHAPITRE XLIV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	875
CHAPITRE XLV. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	895
CHAPITRE XLVI. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	915
CHAPITRE XLVII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	935
CHAPITRE XLVIII. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	955
CHAPITRE XLIX. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	975
CHAPITRE L. LA VIE DE L'ÉCRIVAIN	995

A mes Parents
A ma Femme et à mes Enfants



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0065

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, dans les laboratoires de la Section des Recherches et de l'Interaction du Rayonnement avec la Matière. Que Monsieur SUTTON, chef de Section, qui a toujours considéré ce travail avec intérêt et bienveillance, trouve ici l'expression de ma gratitude et de mon estime.

La collaboration quotidienne avec Monsieur LARHER, qui m'a accueilli dans son laboratoire et proposé le sujet de cette thèse, a été des plus fructueuses. Au delà des techniques et des connaissances propres à ce domaine de recherche, il m'a enseigné un mode de travail où le souci de la rigueur côtoie le goût pour l'analyse approfondie. Il m'a permis, autant sur le plan expérimental que sur celui des interprétations d'aboutir à de nombreux résultats en un minimum de temps et je lui suis particulièrement reconnaissant d'avoir avec tant d'efficacité contribué à ma formation.

Monsieur DUVAL, professeur à Nancy, m'a fait l'honneur d'accepter de diriger ce travail. Il lui a marqué par ses commentaires pertinents et ses conseils éclairés un intérêt constant. Je l'en remercie vivement.

Je remercie également Monsieur THOMY, pour les fréquents et fructueux dialogues que nous avons eu ensemble, pour la sympathie qu'il m'a témoignée et pour le plaisir qu'il m'a fait en acceptant de faire partie du jury.

Je remercie enfin Monsieur le Professeur BALESDENT qui m'a honoré de sa présence dans le jury.

PLAN

CHAPITRE I - INTRODUCTION

CHAPITRE II - METHODES THERMODYNAMIQUES D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

- I - Règle des Phases
- II - Energie et Entropie de la Couche Adsorbée
- III - Interaction Latérale et Perpendiculaire
 - III.1 - Entropie d'Interaction Latérale
 - III.2 - Energie d'Interaction Perpendiculaire

CHAPITRE III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- I - Mesure des Pressions et des Quantités Adsorbées
- II - Régulation et Mesure des Températures
- III - Préparation d'Adsorbants à Surface Uniforme

CHAPITRE IV - TENSIONS DE VAPEUR DU METHANE

- I - Généralités
- II - Méthode Expérimentale
- III - Résultats Expérimentaux
- IV - Coefficients Thermostatiques du Méthane Solide
- V - Annexe

CHAPITRE V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- I - Choix des Adsorbants
- II - Données Expérimentales
- III - Caractéristiques Qualitatives des Isothermes Obtenues

CHAPITRE VI - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Première Partie : Energie et Entropie des Couches Adsorbées

- I - Etude de la Première Couche Adsorbée
- II - Etude des Couches Adsorbées à partir de la Deuxième

Deuxième Partie : Phénomènes Critiques

- I - Généralités sur les Phénomènes Critiques
- II - Les Températures Critiques de Condensation Bidimensionnelle

III - Exposants Critiques Bidimensionnels

IV- Diamètres Rectilignes

CHAPITRE VII - CONCLUSION

PRINCIPALES NOTATIONS

Grandeurs extensives :

S	entropie
U	énergie interne
V	volume
A	aire
N	nombre de moles

Grandeurs intensives :

T	température
p	pression volumique
ϕ	pression superficielle
μ	potentiel chimique

Potentiels thermodynamiques autres que U et S :

H	$=$	$U + p V$	enthalpie en phase volumique
H	$=$	$U + \phi A$	enthalpie en phase adsorbée
F	$=$	$U - T S$	énergie libre de Helmholtz
G	$=$	$U + p V$ (ou $+ \phi A$)	$- T S$ énergie libre de Gibbs

Densité des grandeurs extensives :

s	$=$	S/N	entropie molaire
u	$=$	U/N	énergie interne molaire
h	$=$	H/N	enthalpie molaire
v	$=$	V/N	volume molaire
Γ	$=$	N/A	concentration superficielle

Indices supérieurs :

(g)	phases gazeuses
(s)	phases solides

- (n) $n^{\text{ième}}$ couche adsorbée
 (∞) Plan (111) de l'adsorbat solide

Coefficients thermostatiques :

- c_p chaleur spécifique molaire à pression constante
 α coefficient de dilatation thermique
 χ coefficient de compressibilité isotherme

Notations diverses :

- σ entropie molaire d'un gaz parfait pour la pression unité ($s^{(g)} = \sigma - R \log p$)
 d distance entre deux atomes d'adsorbat dans le plan (111) d'adsorbat solide
 a distance entre deux ions halogènes dans le plan de clivage
 i incompatibilité dimensionnelle des réseaux de l'adsorbat et de l'adsorbant
 $(i = \frac{a - d}{d})$
 $u_{||}$ et $s_{||}$ énergie et entropie d'interaction latérale
 $u_{\perp}$ et $s_{\perp}$ énergie interne et entropie d'interaction perpendiculaire

CHAPITRE I

INTRODUCTION

On conçoit aisément quelle peut être l'importance des phénomènes de surface dès que l'on connaît leur omniprésence, associée à la seule existence d'une interface, que celle-ci sépare deux fluides ou un solide d'un fluide. Ils ont en fait donné lieu à des études extrêmement nombreuses, d'autant qu'à leur intérêt fondamental s'est toujours juxtaposé leur intérêt technologique.

L'adsorption physique des gaz sur les solides constitue un exemple, mais non le moindre, de phénomène superficiel et sa principale application est la mesure des surfaces spécifiques. Il est inutile de rappeler les travaux importants qui ont été consacrés à cette technique ; on sait qu'ils laisseraient peu de chances à une nouvelle étude sur la physisorption d'être originale, si elle n'était abordée sous un angle tout à fait différent et sans doute plus fondamental. Or ceci est possible depuis qu'a été découverte expérimentalement la condensation bidimensionnelle dans les phases adsorbées.

C'est pourtant en cherchant à mesurer la surface spécifique de cathodes recouvertes d'oxyde de baryum que WOOTEN et BROWN (1) découvrirent en 1943 une nouvelle forme d'isotherme, dite "à marches" et qui n'entre pas dans la classification en cinq types proposée par BRUNAUER (2). De nouvelles observations devaient être faites ultérieurement, en particulier par BONNETAIN, DUVAL et LETORT (3) : deux marches nettes apparaissaient dans l'isotherme du méthane sur du graphite, correspondant aux deuxième et troisième couches condensées. C'est à nouveau à partir de la mesure de surfaces spécifiques, celles du graphite nucléaire plus précisément, que LARHER (4) devait être amené à s'intéresser à son tour à ce problème.

On a rapidement observé que les parties verticales de ces isothermes sont d'autant plus développées que la prépondérance d'une face cristallographique bien définie augmente. Il était donc nécessaire de mettre au point des méthodes de préparation d'échantillons adsorbant présentant une telle surface et l'exfoliation du graphite (5,6) a, pour cet adsorbant, conduit à des résultats remarquables, puisque la face de clivage limite pratiquement seule les cristaux. Des surfaces d'excellente qualité ont ensuite été obtenues par LARHER (7) par sublimation, dans un courant rapide de gaz inerte, d'halogénures à structure lamellaire.

La détermination de réseaux d'isothermes, et non plus d'isothermes isolées ou en nombre restreint, a permis l'étude thermodynamique du phénomène observé. Cette procédure, qui a nécessité l'emploi d'un cryostat permettant d'opérer dans un domaine continu de température (4, 8), mérite d'être soulignée car elle est encore assez peu répandue et, avant LARHER (4) et THOMY (8), pratiquement seuls FISHER et Mc MILLAN (9) avaient étudié l'adsorption du krypton et du méthane sur NaBr de cette manière. Il pouvait pourtant paraître fructueux de pouvoir étudier les isothermes à marches d'un point de vue thermodynamique car HILL (10) avait déjà discuté théoriquement l'existence de transitions entre une phase gazeuse et une phase liquide (ou solide) adsorbées, transitions que les modèles de van der Waals bidimensionnel ou de LENNARD-JONES et DEVONSHIRE (11) permettaient de prévoir.

L'étude des isothermes à marches pouvait donc s'identifier à une étude d'équilibre de phases, par essence thermodynamique et, dans cette voie, LARHER (4, 12) a développé une méthode d'analyse des résultats expérimentaux plus directe que l'utilisation des théories statistiques approchées qui sont souvent peu rigoureuses. Elle lui a permis, à partir de l'étude expérimentale de la condensation bidimensionnelle, sur huit halogénures lamellaires, de gaz rares et, incidemment, du méthane, d'aboutir à des conclusions intéressantes, concernant notamment l'influence du relief de l'adsorbant sur la structure de la couche adsorbée.

Utiliser préférentiellement le méthane à la place des gaz rares, constituait ensuite une extension possible de ce travail, du fait de la complexité accrue de la molécule d'adsorbat. Mais c'est la valeur de la température critique du méthane qui a été la raison essentielle de son choix ; elle laissait en effet supposer que les phénomènes critiques dans les couches adsorbées auraient lieu dans le domaine de température auquel notre cryostat nous donnait accès. C'est ainsi que nous avons pu réunir sur les phénomènes critiques dans les phases bidimensionnelles adsorbées, une information expérimentale plus importante que celle dont on disposait jusqu'à présent.

Nos résultats expérimentaux sont présentés dans le chapitre V sous la forme de réseaux d'isothermes et de tableaux contenant essentiellement les températures et les pressions de transition correspondantes. Leur interprétation (chapitre VI) est divisée en deux parties distinctes. Dans la première l'étude de la structure des couches adsorbées a été abordée à partir de l'analyse de l'énergie et de l'entropie des couches considérées, par les méthodes proposées par LARHER. Encore qu'il existe des divergences nettes sur certains points, nous avons pu constater que, le plus souvent, les interprétations faites pour les gaz rares pouvaient être étendues au méthane, ce qui confirme leur validité.

Cette partie de notre travail, voisine de celui de LARHER, apporte essentiellement une information expérimentale nouvelle et complémentaire.

Nous avons réservé la deuxième partie à l'interprétation des phénomènes critiques. Notre information expérimentale est essentiellement constituée par un ensemble de températures critiques relatives à la condensation bidimensionnelle du méthane sur des halogénures à structure lamellaire. Les conclusions auxquelles nous avons abouti confirment le rôle important joué par le relief de l'adsorbant sur la structure des couches adsorbées. En raison de la complexité du traitement mathématique des modèles théoriques des phénomènes critiques, modèles dont nous constatons d'ailleurs l'insuffisance, notre interprétation moléculaire a été limitée au plan qualitatif.

Les deux chapitres relatifs à nos résultats expérimentaux sont précédés par le rappel des méthodes thermodynamiques d'analyse (chapitre II) et par la description sommaire de la technique expérimentale (chapitre III). L'interprétation de nos résultats nécessite une bonne connaissance des propriétés du méthane à l'état solide, en particulier de son énergie et de son entropie, et ceci nous a conduit à la détermination de ses tensions de vapeurs (chapitre IV).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- (1) L.A. WOOTEN et C. BROWN,
J. Amer. Chem. Soc. 65, 113 (1943)
- (2) S. BRUNAUER,
The Adsorption of Gases and Vapors, Clarendon Press, Oxford and Princeton
University Press, Princeton (1945).
- (3) L. BONNETAIN, X. DUVAL et M. LETORT,
C.R. Acad. Sci. 234, 1363 (1952).
- (4) Y. LARHER,
Thèse, Orsay 1970.
- (5) X. DUVAL et A. THOMY,
C.R. Acad. Sci. Paris 259, 4007 (1964)
- (6) A. THOMY et X. DUVAL
J. Chim. Phys. 66, 1966 (1969)
- (7) Y. LARHER,
J. Chim. Phys. 68, 796 (1971)
- (8) A. THOMY,
Thèse, Nancy 1968.
- (9) B.B. FISHER et W.G. Mc MILLAN
J. Chem. Phys. 28, 549 (1958)
- (10) T.L. HILL
J. Chem. Phys. 14, 263 (1946) ; Advances Catalys. 4, 211 (1952)

- (11) J.E. LENNARD-JONES et A.F. DEVONSHIRE,
Proc. Roy. Soc. (London) 163A, 53 (1937) ; 165 A, 1 (1938)
- (12) Y. LARHER,
J. Coll. Interface Sci. 37, 836 (1971)

CHAPITRE II

METHODES THERMODYNAMIQUES D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les contributions les plus importantes à la thermodynamique de l'adsorption physique sur les surfaces solides datent des années 45-50 et sont l'oeuvre de HILL (1) et de EVERETT (2). Néanmoins, l'approche utilisée par LARHER (3,4), plus inspirée de la méthode gibbsienne (5) est mieux adaptée au problème particulier des équilibres de phases qui est le nôtre. Nous rapportons dans ce chapitre les résultats qui seront d'un usage fréquent plus loin. Nous utilisons tout d'abord la règle des phases pour démontrer qu'une marche verticale d'une isotherme d'adsorption résulte de la coexistence de deux phases adsorbées distinctes.

Nous rappellerons ensuite l'équation établie par LARHER (6) grâce à laquelle on accède à l'énergie et à l'entropie de la couche adsorbée. Ces grandeurs seront examinées de plus près et nous verrons quelles informations on peut en tirer.

I - REGLE DES PHASES

Dans un système en équilibre constitué par φ phases adsorbées sur une surface homogène et une phase gazeuse à la température T et à la pression p , les grandeurs intensives qui décrivent l'état du système sont liées, par $\varphi + 1$ relations de GIBBS-DUHEM de la forme :

$$SdT - Ad\vartheta + Nd\mu = 0$$

$$\text{ou} \quad SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

où S est l'entropie, A l'aire, ϑ la pression superficielle, N le nombre de moles et μ le potentiel chimique de la phase considérée. Les grandeurs intensives sont au nombre de 4 : T , p , μ et ϑ . Par suite le nombre de paramètres intensifs indépendants ou variance du système est :

$$v = 4 - (\varphi + 1) = 3 - \varphi$$

Dans le cas général où la phase adsorbée est unique, $\varphi = 1$, donc :

$$v = 2$$

Ceci signifie que l'on peut faire varier indépendamment 2 paramètres, par exemple la température d'équilibre et la pression de l'adsorbat gazeux. On détermine

un réseau d'isothermes en mesurant la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression pour chaque valeur de la température choisie à priori.

Si, dans un certain domaine, les isothermes présentent une partie verticale où l'adsorption se produit à pression constante, c'est que la donnée de la température suffit à déterminer la valeur de la pression qui n'est plus alors une variable indépendante. La variance du système a donc décru d'une unité et l'on a :

$$v = 1 \text{ d'où } \varphi = 2.$$

Ainsi une marche verticale traduit la coexistence de deux phases adsorbées en équilibre.

Précisons maintenant la nature des transitions observées. Si l'on compare les densités superficielles Γ' et Γ'' ($\Gamma = \frac{N}{A}$, A étant l'aire de l'adsorbant) des deux phases adsorbées en présence lors de la première transition, ou, ce qui revient au même, les ordonnées au bas et au sommet de la marche, on constate qu'elles sont dans un rapport de plusieurs unités, sauf évidemment au voisinage immédiat du point critique où $\Gamma'' - \Gamma' \rightarrow 0$. Ceci peut s'observer sur la figure 1 qui représente une isotherme d'adsorption de CH_4 sur CdBr_2 dans la région de la première couche et où $\frac{\Gamma''}{\Gamma'} = 5$, à une température pourtant voisine de la température critique (68,67 K alors que la température critique est 78,2 K). Ceci montre que l'on est en présence de deux phases

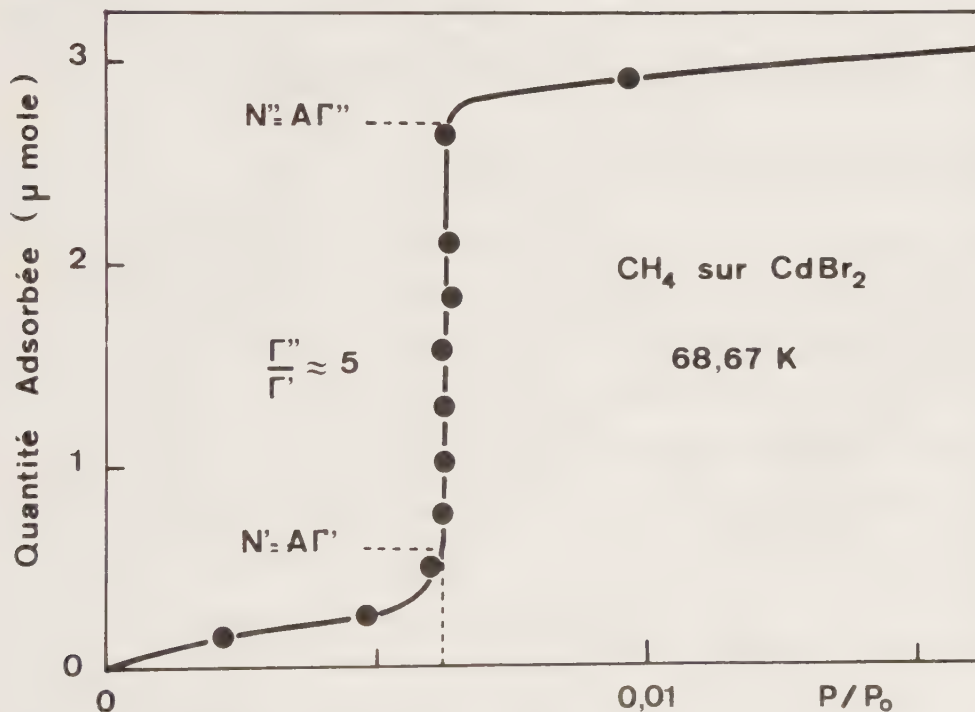


Fig. II.1 : Condensation bidimensionnelle de CH_4 sur CdBr_2 en 1^{ère} couche
Rapport des densités Γ des phases diluées (') et condensées ('').
(N : quantité adsorbée, A : aire de l'adsorbant).

en équilibre dont l'une est diluée : phase "gazeuse" bidimensionnelle et l'autre condensée : liquide ou solide bidimensionnel.

Le même processus se répète pour les couches suivantes ; on constate en effet que l'ordonnée du sommet des n marches successives est proportionnelle aux n premiers nombres entiers, ce qui évoque bien la formation de couches superposées, chacune issue d'une condensation bidimensionnelle (voir les réseaux d'isothermes, chapitre V).

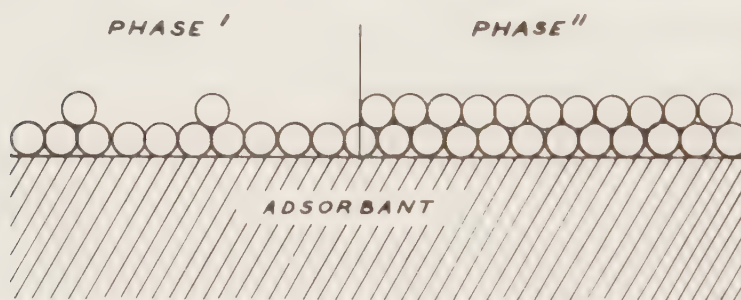


Fig. II.2 : Condensation bidimensionnelle en deuxième couche

II - ENERGIE ET ENTROPIE DE LA COUCHE ADSORBEE

On peut montrer (6) que l'énergie $u^{(n)}$ et l'entropie $s^{(n)}$ de la $n^{\text{ème}}$ couche adsorbée peuvent s'exprimer en fonction de la pression p de la transition correspondante et de sa température T par les expressions :

$$\log p^{(n)} = -\frac{h^{(g)} - u^{(n)}}{R T} + \frac{1}{R} (\sigma - s^{(n)}) \quad \text{II.1}$$

et

$$\frac{d \log p^{(n)}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{h^{(g)} - u^{(n)}}{R} \quad \text{II.2}$$

où $h^{(g)}$ et σ désignent respectivement l'enthalpie et l'entropie sous la pression unité de l'adsorbat gazeux supposé parfait. Ainsi la pente et l'ordonnée à l'origine de la

tangente à la courbe $\log p^{(n)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ vont nous permettre d'accéder à $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$ à la température moyenne des expériences.

Si n tend vers l'infini, l'influence de la surface devient nulle; la couche d'ordre n peut être considérée comme la couche compacte limitant l'adsorbat solide, et les équations [1] et [2] s'écrivent :

$$\log p^{(\infty)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{RT} + \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)}) \quad [11.3]$$

et

$$\frac{d \log p^{(\infty)}}{d \left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{R} \quad [11.4]$$

où $p^{(\infty)}$ n'est autre que la tension de vapeur saturante de l'adsorbat solide à la température T . La connaissance des tensions de vapeur nous permet donc d'accéder aux différents termes des équations [3] et [4]. C'est pour avoir des valeurs précises de $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ qu'une nouvelle détermination des tensions de vapeur de CH_4 a été réalisée (chapitre IV).

Faisons la différence entre les équations [1] et [3] d'une part, [2] et [4] d'autre part. Il vient :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = - \frac{u^{(n)} - u^{(\infty)}}{RT} + \frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{R} \quad [11.5]$$

et

$$\frac{d \ln \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}}{d \left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{u^{(n)} - u^{(\infty)}}{R} \quad [11.6]$$

L'utilisation de ces équations revient à comparer la $n^{\text{ème}}$ couche adsorbée à la couche la plus dense (plan (111)) de méthane solide. Ceci paraît d'autant plus justifié que le plan superficiel des adsorbants présente la même structure que le plan (111) de méthane solide et que leurs paramètres cristallins ne diffèrent que faiblement (moins de 20%).

Notons que, dans les équations [1], [3] et [5] qui sont toutes de la forme :

$$\log p = \frac{A}{T} + B$$

les termes A et B sont fonction de la température. Par suite, la dérivation de $\log p$ ne donne pas forcément A . C'est pour cette raison que nous avons systématiquement

ajouté aux équations [1], [3] et [5] les équations dérivées [2], [4] et [6], qui nous donnent la pente de la tangente à la courbe expérimentale considérée. En pratique, les points expérimentaux sont suffisamment bien alignés pour que l'on puisse confondre la courbe avec sa tangente.

III - INTERACTION LATÉRALE ET PERPENDICULAIRE

L'interprétation moléculaire des résultats expérimentaux sera basée sur les valeurs des différences $s^{(n)} - s^{(\infty)}$ et $u^{(\infty)} - u^{(n)}$ dont les formules [5] et [6] donnent les expressions rigoureuses. Cette interprétation nécessite en fait la séparation des termes entropiques $s^{(n)} - s^{(\infty)}$ et énergétique $u^{(\infty)} - u^{(n)}$ en leurs contributions dans deux directions, l'une perpendiculaire, l'autre parallèle au plan de l'adsorbant. Nous verrons que ceci est possible moyennant certaines approximations.

Décomposons l'énergie et l'entropie de la manière suivante (7) :

$$u = u_{\perp} + u_{//} \quad [11.7]$$

$$s = s_{\perp} + s_{//} \quad [11.8]$$

où l'indice $\perp$ est relatif à l'interaction entre molécules adsorbées et adsorbant, tandis que l'indice $//$ caractérise l'interaction dans la couche adsorbée. Lorsque l'on procède à cette décomposition, on suppose que les deux contributions sont séparables. Cette hypothèse est justifiée à posteriori par la cohérence des interprétations obtenues sur ces bases.

Les équations [7] et [8] entraînent :

$$f = f_{//} + f_{\perp}$$

où

$$f = u - Ts$$

est l'énergie libre de Helmholtz.

A l'intérieur de l'adsorbat solide, les contributions "latérales" et "perpendiculaires" sont égales, du moins si l'on ne considère que les intersections entre atomes plus proches voisins. Ceci entraîne :

$$u_{\perp}^{(\infty)} = u_{//}^{(\infty)} = \frac{1}{2} u^{(\infty)}$$

et

$$s_{\perp}^{(\infty)} = s_{//}^{(\infty)} = \frac{1}{2} s^{(\infty)}$$

l'indice (∞) étant toujours relatif à l'adsorbat solide. Dans la couche adsorbée, il n'en est plus de même. En première approximation, on peut supposer :

$$s_{\perp}^{(n)} - s_{\perp}^{(\infty)} \approx 0 \quad [11.9]$$

Il s'ensuit que :

$$s_{//}^{(n)} - s_{//}^{(\infty)} \approx s^{(n)} - s^{(\infty)} \quad [11.9]$$

Nous verrons au paragraphe suivant que l'on peut en fait estimer le terme $s_{\perp}^{(n)} - s_{\perp}^{(\infty)}$; nous constaterons à cette occasion qu'il n'est jamais très élevé.

III.1 - Entropie d'Interaction Latérale

Un des buts principaux de cette étude est d'essayer de préciser la structure des couches de méthane adsorbées. Ceci est rendu possible par la connaissance de l'entropie dont on peut relier la variation de la contribution latérale à la distance intermoléculaire dans la couche adsorbée.

Pour une phase volumique, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

$$\text{or} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

relation de Maxwell

α : coefficient de dilatation thermique

$$\text{et} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = - \frac{1}{\chi v}$$

χ : compressibilité isotherme

$$\text{d'où} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\alpha}{\chi}.$$

$$\text{Or} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)_T = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{dv}{dr}$$

$$\text{d'où} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)_T = 3 \frac{\alpha v}{\chi r}$$

Cette expression s'écrit, pour la couche superficielle d'adsorbat solide :

$$\left(\frac{\partial s_{//}^{(\infty)}}{\partial r}\right)_T = \frac{3}{2} \frac{\alpha v}{\chi_r^{(\infty)}} \quad [11.10]$$

puisque $s_{//}^{(\infty)} = \frac{1}{2} s^{(\infty)}$. Pour une variation faible de $r_{//}$ au voisinage de $r^{(\infty)}$ on aura, en limitant le développement au premier ordre :

$$s_{//}^{(n)} - s_{//}^{(\infty)} = \frac{3}{2} \frac{\alpha v}{\chi} \frac{r^{(n)} - r^{(\infty)}}{r^{(\infty)}} \quad [11.11]$$

où $s_{//}^{(n)}$ est l'entropie latérale de la n^{ème} couche adsorbée et où $r^{(n)}$ et $r^{(\infty)}$ sont les distances intermoléculaires dans les couches d'ordre n et ∞ . On dispose ainsi d'une expression permettant d'accéder à la dilatation de la couche adsorbée par rapport au plan (111) d'adsorbat solide, à partir de la différence de leurs entropies latérales. Nous avons vu que la grandeur à laquelle on accède par l'expérience est l'entropie totale, mais nous admettons (relation 9') qu'elles sont peu différentes. On pourra préciser la valeur de la différence entre ces deux termes, c'est à dire, pour la première couche, de :

$$s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} = (s^{(1)} - s^{(\infty)}) - (s_{//}^{(1)} - s_{//}^{(\infty)})$$

si l'on dispose d'un couple adsorbat-adsorbant ayant une compatibilité parfaite, car on pourra dans ce cas supposer une coïncidence parfaite des réseaux et donc $s_{//}^{(1)} = s_{//}^{(\infty)}$. La totalité du terme entropique sera alors attribuée à l'interaction perpendiculaire. Nous discutons en détail l'évaluation de $s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)}$ au chapitre VI.

En pratique, l'utilisation de l'équation [11] nécessite la connaissance des coefficients de dilatation thermique, de compressibilité isotherme et du volume molaire. Leurs valeurs sont rapportées dans le tableau 1 dans le cas du méthane (réf. 8 à 12) ; elles ont été déterminées récemment et appellent quelques commentaires qui sont faits

T_K	α $10^{-3} K^{-1}$	χ $10^{-10} cm^2 dyn^{-1}$	v $cm^3 . mol^{-1}$	$\frac{3}{2} \frac{\alpha v}{\chi}$ $cal . mol^{-1} . K^{-1}$
77	1,28	0,68	32,4	22

TABLEAU II.1

Valeur numérique du coefficient de l'équation II.11

au chapitre IV. En raison de l'imprécision sur la détermination de α , χ et v , le coefficient $\frac{3}{2} \frac{\alpha v}{\chi}$ n'est pas connu avec une précision meilleure que 10%. Les dilatations calculées seront donc entachées de la même erreur.

III.2 - Energie d'Interaction Perpendiculaire

Nous avons indiqué comment la couche adsorbée pouvait être comparée à la couche la plus dense d'adsorbat solide grâce à l'équation 5 :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{R T} + \frac{1}{R} (s^{(n)} - s^{(\infty)})$$

Si l'on décompose l'énergie et l'entropie en leurs contributions latérales et perpendiculaires, il vient :

$$\begin{aligned} \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} &= \frac{(u_{//}^{(\infty)} + u_{\perp}^{(\infty)}) - (u_{//}^{(n)} + u_{\perp}^{(n)})}{R T} \\ &+ \frac{1}{R} [(s_{//}^{(n)} + s_{\perp}^{(n)}) - (s_{//}^{(\infty)} + s_{\perp}^{(\infty)})] \\ &= \frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(n)}}{R T} + \frac{u_{//}^{(\infty)} - T s_{//}^{(\infty)}}{R T} - \frac{u_{//}^{(n)} - T s_{//}^{(n)}}{R T} \\ &+ \frac{s_{\perp}^{(n)} - s_{\perp}^{(\infty)}}{R} \end{aligned}$$

Les deuxième et troisième termes du second membre s'annulent mutuellement en première approximation, si la couche adsorbée est peu différente d'une couche compacte d'adsorbat solide. En effet, l'énergie libre de la première peut alors s'exprimer en fonction de celle de la seconde par un développement limité au premier ordre :

$$f^{(n)} = f^{(\infty)} + \left(\frac{\partial f^{(\infty)}}{\partial r} \right)_T (r^{(n)} - r^{(\infty)})$$

et
$$f_{//}^{(n)} = f_{//}^{(\infty)} + \left(\frac{\partial f_{//}^{(\infty)}}{\partial r} \right) (r^{(n)} - r^{(\infty)})$$

Or, une déformation isotrope du cristal initialement non soumis à contrainte conduit à :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = 0$$

puisque :
$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right) = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right) = -p = 0$$

Si les variations dans les différentes directions sont supposées indépendantes, on peut écrire dans le plan "parallèle" une relation équivalente :

$$\left(\frac{\partial f_{//}^{(\infty)}}{\partial r} \right) = 0$$

ce qui conduit bien à l'égalité des termes $f_{//}^{(n)} = u_{//}^{(n)} - Ts_{//}^{(n)}$ et $f^{(\infty)} = u_{//}^{(\infty)} - Ts_{//}^{(\infty)}$. Les résultats expérimentaux déjà nombreux de LARHER (4) et les nôtres (chapitre VI) ont d'ailleurs systématiquement mis en évidence une compensation approximative énergie entropie d'interaction latérale, c'est-à-dire :

$$(u_{//}^{(\infty)} - u_{//}^{(n)}) - T (s_{//}^{(\infty)} - s_{//}^{(n)}) \approx 0$$

Cette approximation est d'autant meilleure que les couches comparées ont une densité plus voisine.

Nous avons dit en outre que le terme $s_{\perp}^{(n)} - s_{\perp}^{(\infty)}$ était souvent négligeable ; en définitive il reste :

$$u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(n)} = RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} \quad [11.12]$$

Si maintenant on étudie la variation avec la distance de cette expression, on pourra préciser la loi de décroissance à laquelle obéit l'énergie d'interaction perpendiculaire. En effet, dans l'expression [12], $u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(n)} = \Delta \epsilon^{(n)}$ représente l'excès d'énergie transmise par l'adsorbant à travers les $n-1$ premières couches, à la $n^{\text{ème}}$ couche adsorbée, en admettant que l'interaction de la $n^{\text{ème}}$ avec les $n-1$ premières couches n'est pas modifiée si l'on remplace l'adsorbant par d'autres couches d'adsorbant condensé.

Dans le cas de deux molécules distantes de r , le potentiel d'interaction peut s'écrire :

$$u(r) = \frac{A}{r^x}$$

si l'on néglige la partie répulsive, ce qui est une approximation correcte sitôt que l'on n'a plus affaire à deux molécules contigues. L'énergie d'interaction d'une molécule avec un adsorbant qui occupe une demi-espace limité par un plan, peut se calculer en remplaçant la sommation qu'il faudrait faire par une intégration sur le volume de l'adsorbant, ce qui revient à assimiler l'adsorbant à un continuum. Cette énergie s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \epsilon^{(n)} &= \int_V \frac{B}{r^x} dV \\ &= \frac{C}{r^{x-3}} = \frac{D}{n^{x-3}} \end{aligned}$$

puisque r est proportionnel à n , numéro de la couche. L'excès d'énergie $\Delta \varepsilon^{(n)}$ suivra la même loi. Si l'on fait le rapport de $\Delta \varepsilon^{(n)}$ pour deux valeurs de n différentes, il viendra :

$$\frac{\Delta \varepsilon^{(n)}}{\Delta \varepsilon^{(n')}} = \left(\frac{n'}{n}\right)^{x-3}$$

$$\text{soit : } x = 3 + \log \frac{\Delta \varepsilon^{(n)}}{\Delta \varepsilon^{(n')}} / \log \frac{n'}{n} \quad [11.13]$$

Les approximations faites (somme remplacée par une intégration, terme répulsif négligé notamment) peuvent ne pas être justifiées pour la première couche ; elles sont bien meilleures au-delà.

Nous avons donc vu que la connaissance d'un réseau d'isothermes nous permettait d'accéder à l'énergie et à l'entropie globale de la couche adsorbée et, moyennant certaines approximations, à leurs contributions latérale et perpendiculaire. Lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux (chapitre VI) nous utiliserons largement ces grandeurs et serons amené à les comparer entre elles pour différents couples adsorbat-adsorbant, ce qui est rendu possible par le nombre relativement élevé de résultats expérimentaux dont nous disposons.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- (1) T.L. HILL,
J. Chem. Phys. 17, 520 (1949) ; J. Chem. Phys. 18, 246 (1950) ;
Advances Catalysis 4, 211 (1952)
- (2) D.H. EVERETT,
Trans. Farad. Soc. 46, 453 (1950)
- (3) Y. LARHER,
J. Chim. Phys. 62, 604 (1965).
- (4) Y. LARHER,
Thèse Orsay 1970.
- (5) J.W. GIBBS,
The Scientific papers of J.W. GIBBS, Dover Pub. inc. New-York (1961).
- (6) Y. LARHER,
J. Chim. Phys. 65, 974 (1968).
- (7) Y. LARHER,
J. Coll. Interface Sci. 37, 838 (1971)
- (8) V.G. MANZHELII, A.M. TOLKACHEV et V.G. GAVRILKO,
J. Phys. Chem. Solids. 30, 2759 (1969).
- (9) P.A. BEZUGLYI, N.G. BURMA et R.Kh. MINYAFAEV,
Soviet Phys. Solid State 8, 596 (1966).

- (10) J.W. STEWART
J. Phys. Chem. Solids. 12, 122 (1959)

- (11) V.G. MANZHELII et A.M. TOLKACHEV
Soviet Phys. Solid State 5, 2506 (1964).

- (12) S.C. GREER et L. MEYER
Z Angew. Phys. 27, 198 (1969).

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous ne reviendrons pas en détail sur la description des techniques expérimentales ; elle a été faite par LARHER (1) et par MAURICE (2). Nous en rappellerons seulement les principales caractéristiques.

I - MESURE DES PRESSIONS ET DES QUANTITES ADSORBEES

Nous avons utilisé deux types d'appareils volumétriques pour la détermination de nos isothermes d'adsorption. Le premier est essentiellement constitué d'une jauge de McLeod modifiée (Fig. 1). Il couvre un domaine de pression s'étendant de 10^{-3} à 3 torrs environ

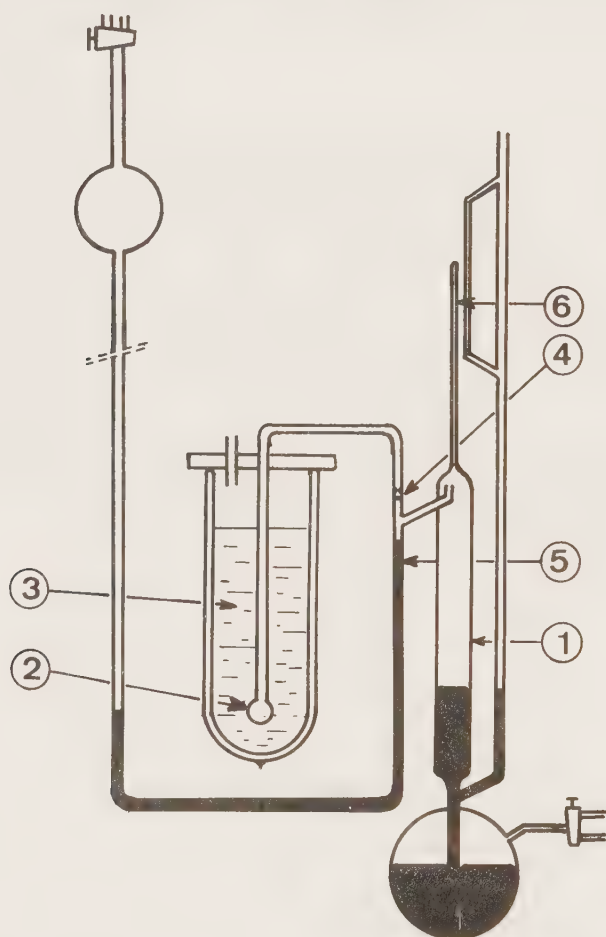


Fig. III.1 : Appareil d'adsorption à jauge de Mac Leod modifiée.

En faisant varier le niveau du mercure dans le tube calibré
on fait règner la pression désirée dans l'ampoule d'adsorption

immergée dans le bain cryostatique

puis on ferme la vanne à bille

en faisant monter la colonne de mercure

Le gaz non adsorbé restant dans la jauge est comprimé dans le capillaire
où sa quantité est déterminée. On en déduit la quantité adsorbée par différence
avec la quantité initiale de gaz introduite.

1
2
3
4
5
6

(1 Torr = $133,3 \text{ N/m}^2$). Dans le second un manomètre, en U à huile (huile Apiezon B) remplace la jauge de McLeod (Fig. 2). Il permet de mesurer des pressions comprises entre deux et une soixantaine de torrs.

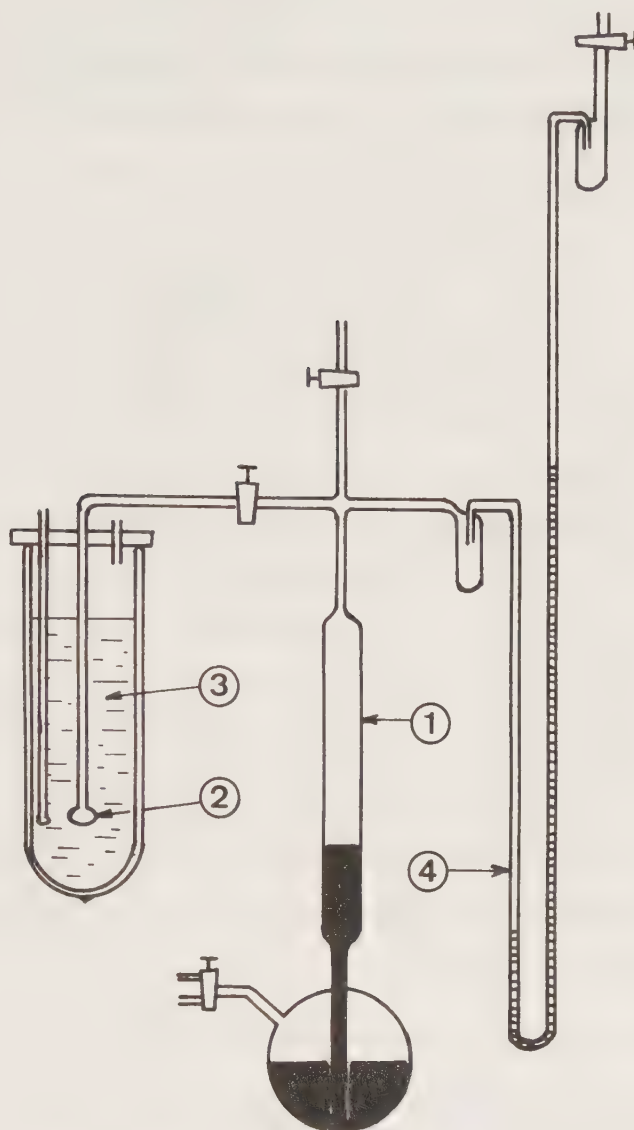


Fig. III.2 - Appareil d'adsorption à manomètre à huile

En faisant varier le niveau du mercure dans le tube calibré	1
on fait régner la pression désirée dans l'ampoule d'adsorption	2
immersée dans le bain cryostatique	3
et on mesure directement la pression à l'aide du manomètre à huile	4

L'étalonnage préalable de l'appareil permet de connaître le volume adsorbé en fonction du niveau du mercure et de la quantité initiale de gaz introduite.

La lecture des hauteurs d'huile ou de mercure se fait à l'aide d'un cathé-
tomètre gradué en centième de millimètres. Quel que soit l'appareil utilisé, la
précision sur la mesure des pressions est d'autant meilleure que celles-ci sont plus

élevées. Au seuil inférieur auquel nous avons utilisé chaque appareil, la reproductibilité ne descend pas au-dessous de 1%. Des mesures de tension de vapeur faites avec ces appareils dans le cas où des données sûres ont été publiées ont montré qu'il n'y avait pas à craindre d'erreur systématique appréciable (2,15,). C'est d'ailleurs avec l'appareil à manomètre à huile qu'ont été déterminées les tensions de vapeur du méthane rapportées au chapitre suivant.

La validité de la loi des gaz parfaits, même à la pression maximale de nos expériences ne pose pas de problème. Son application permet en particulier la détermination des quantités adsorbées, qui nécessite, bien sûr, l'étalonnage préalable de l'appareil. Dans la mesure du possible, la taille des échantillons adsorbants a été choisie telle que la quantité de gaz adsorbée soit voisine de la moitié de la quantité introduite, afin de rendre maximum la précision des mesures. Celle-ci est cependant assez difficile à évaluer. La reproductibilité, quant à elle, est tout à fait suffisante pour que la détermination d'une isotherme puisse se répartir sur plusieurs jours. Les isothermes complètes qui ont été déterminées sur quatre de nos adsorbants (voir figures VIII.12 à 15) ne pouvaient d'ailleurs pas être déterminées en une seule journée. Une qualité importante des appareils que nous avons utilisés est l'indépendance des erreurs sur les mesures successives, au moins tant qu'il n'y a pas de nouvelle introduction ou élimination de gaz.

On peut noter enfin qu'un certain nombre de précautions a été pris :

- la fluctuation de la température ambiante a été maintenue inférieure à $\pm 0,5$ degrés au cours de chaque expérience,
- il a été tenu compte de la variation de densité de l'huile ou du mercure avec la température,
- la densité de l'huile a été mesurée au laboratoire, avec une erreur voisine de $1/4000$, négligeable par rapport à nos erreurs aléatoires.
- les pressions expérimentales ont été corrigées pour l'effusion thermique à l'aide de la formule empirique de TAKAISHI et SENSUI (3),
- une étude faite au laboratoire par MAURICE (2) a montré que l'entraînement par la vapeur de mercure pouvait être négligée dans nos conditions expérimentales.

II - REGULATION ET MESURE DES TEMPERATURES

Le cryostat utilisé permet d'obtenir une température fixe par évaporation d'azote ou d'oxygène liquide sous pression constante. Il est décrit sur la figure 3. Le domaine de température à l'intérieur duquel nous avons le plus souvent opéré s'étend de 70 à 80 K

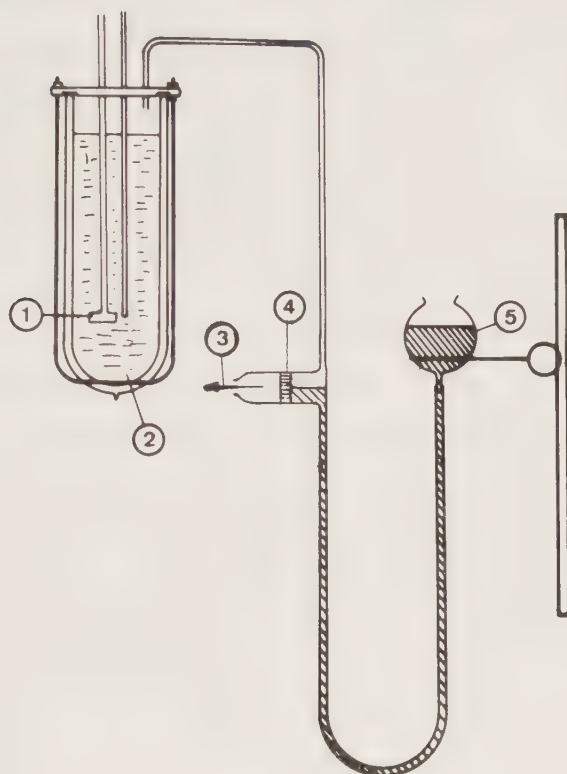


Fig. III.3 : Cryostat

L'ampoule contenant l'échantillon	1
plonge dans le bain cryostatique	2
au-dessus duquel la pression est maintenue constante par pompage	3
à travers un verre fritté partiellement obstrué par du mercure	4
En modifiant la hauteur du réservoir de mercure	5
on fait varier la pression d'évaporation du liquide cryostatique.	

pour l'azote et de 80 à 95 K pour l'oxygène liquide. Il est tout à fait possible, avec ce type de cryostat de descendre jusqu'à la température de fusion de l'azote (63 K), mais la dérive de la température avec le temps devient alors importante. Sa mesure perd en outre en précision.

Suivant sa valeur, la température a été déterminée à l'aide d'un thermomètre à tension de vapeur d'azote, d'argon ou d'oxygène. Les données que nous avons utilisées sont celles de MOUSSA et al. pour l'azote (4) de FLUBACHER et al. pour l'argon (5) et de MUIJLWIJK et al. pour l'oxygène (6). Même sans l'utilisation d'un cathétomètre.

la lecture des températures peut se faire à $\pm 0,01$ K. Un centième de degré correspond en effet à une dénivellation de l'ordre de 1 mm du niveau du mercure dans le manomètre en U utilisé. Ceci n'est plus valable pour les températures inférieures à 70 K pour lesquelles la tension de vapeur d'azote devient trop faible. La mesure pourrait alors être affinée par l'emploi d'un cathétomètre, mais la précision des mesures est alors limitée par l'instabilité de la température du bain cryostatique.

Etant donné la géométrie de l'appareil, on peut être assuré que la température déterminée est bien celle de l'ampoule d'adsorption. On peut, pour justifier ce fait, invoquer à nouveau les mesures de tensions de vapeur faites avec ces appareils. Elles sont en bon accord avec les résultats précis obtenus par ailleurs. Cette remarque implique en outre que la température mesurée est bien celle du bain cryostatique et non celle de sa surface. MAURICE (2) a pu d'autre part constater qu'à deux niveaux distincts du bain cryostatique, les températures n'étaient pas significativement différentes ; on en déduit que la température est uniforme dans le cryostat.

Les gaz thermométriques ont été fournis par la société l'Air Liquide. Leur pureté n'est pas inférieure à 99,998%.

III - PREPARATION D'ADSORBANTS A SURFACE UNIFORME

Dans la mesure où cela a été possible, nos adsorbants ont été préparés par sublimation dans un courant rapide de gaz inerte, selon une méthode décrite par LARHER (7). L'appareil est représenté et décrit sur la figure 4. Nos adsorbants ont tous une structure cristallographique lamellaire constituée d'un empilement de plans ne contenant que des espèces chimiques identiques, dans l'ordre XMX XMX XMX etc... où X représente l'ion halogène et M l'ion métallique (Fig. 5). Chaque halogène occupe dans le plan X le sommet d'un triangle équilatéral. Les plans X contigus sont reliés entre eux uniquement par des forces de van der Waals faibles. Le clivage parallèlement à cette direction est possible ; il laisse des surfaces sur lesquelles il n'y a pas de valence libre et dont l'énergie libre superficielle est minimum.

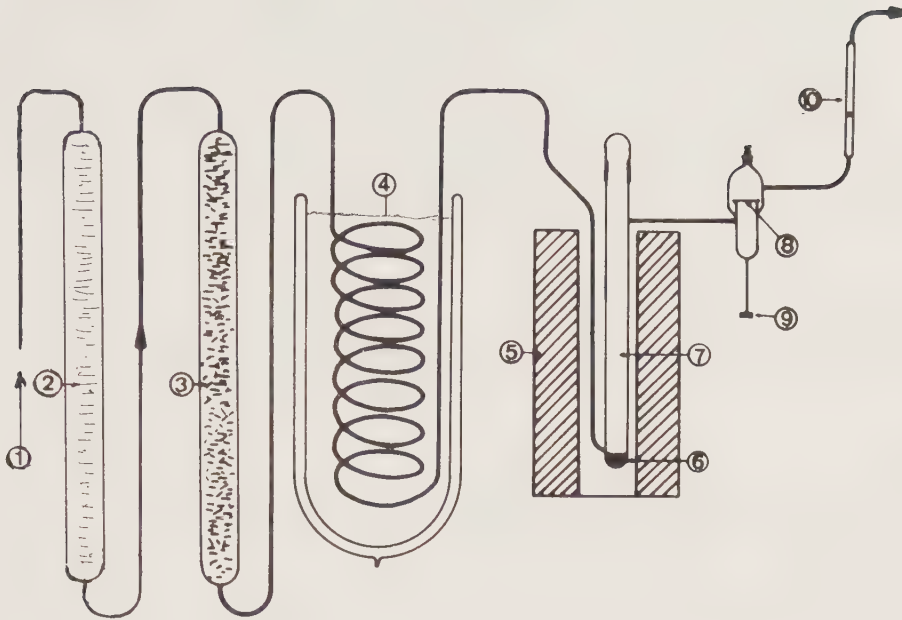


Fig. III.4 : Appareil de sublimation des adsorbants

Le gaz inerte vecteur	1
est débarrassé de son oxygène (14) dans la colonne à cuivre actif	2
puis desséché dans la colonne à gel de silice	3
et dans le serpentín immergé dans l'oxygène liquide	4
Le four	5
permet de chauffer l'échantillon	6
Les vapeurs sublimées sont entraînées dans le tube en quartz	7
refroidies, puis filtrées par la toile en nylon	8
et recueillies dans l'ampoule	9
Le débit gazeux, voisin de 1 l/mn est contrôlé par le débitmètre	10
La chute de l'échantillon dans l'ampoule est facilitée par le chauffage de celle-ci à 80-100°C.	

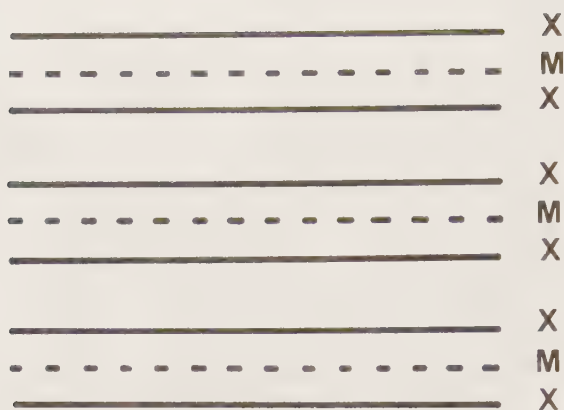


Fig. III.5 : Alternance des plans d'ions halogènes (X) et métalliques (M) dans les halogénures à structure lamellaire.

Aux températures auxquelles nous avons sublimé nos adsorbants, les tensions de vapeur sont comprises entre 0,1 et 1 torr. Ce sont en fait les pressions les plus faibles auxquelles un dégagement appréciable se produit. Le tableau 1 réunit les principales données relatives à ces adsorbants. Les surfaces spécifiques s sont calculées à partir de la quantité de méthane adsorbé au sommet de la première marche (plus précisément au point B) et de l'encombrement normal de la molécule de méthane dans un plan compact de méthane solide (de paramètre $d = 4,27 \text{ \AA}$). En raison de l'imprécision sur la détermination de l'ordonnée du point B et de sa variation avec la température, les surfaces spécifiques doivent être considérées comme approchées à une dizaine de pour cent. Le nombre moyen n de feuillets constitués par un plan M et les deux plans X qui l'enserrent peut être calculé à partir des surfaces spécifiques et de ce que serait la surface spécifique si le cristal était composé d'un seul feuillet. On peut calculer simplement celle-ci à l'aide de l'expression :

$$S = \sqrt{3} \cdot N \frac{a^2}{M}$$

Si l'on exprime le paramètre cristallin a en Angström et la masse moléculaire M en grammes, N étant le nombre d'Avogadro, on obtient la surface en m^2/g en utilisant la relation :

$$S = 10,4 \cdot 10^3 \frac{a^2}{M}$$

A l'exception de CdI_2 et de PbI_2 , tous les halogénures que nous avons utilisés forment des hydrates, qui perdent leur eau dans les premiers temps du chauffage. Pour éviter la réhydratation, ils ont été systématiquement récupérés dans une ampoule à queue de cochon et donc mis en place sur l'appareil d'adsorption sans exposition à l'air.

Dans la plupart des cas, la sublimation a permis d'obtenir une surface de bonne qualité, comme l'examen des isothermes de méthane sur FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 ,

adsorbant	a ° (Å)	M (g)	S (m^2/g)	Température en °C pour une tension de vapeur de			Fusion T_f (°C)	Tem- pérature de prépa- ration(°C)	s (m^2/g)	$n = \frac{S}{s}$
				10^{-1} torr	1 torr	10 torrs				
Fe Cl_2	3,579	124,8	1053	519	582	681	677	650	34	31
Cd Cl_2	3,844	183,3	841	489	558	654	568	570	30	28
Ni Br_2	3,708	218,5	656	587	653	730	963	650	22	29
Cd Br_2	3,985	272,2	608	450	519	607	568	480	20	30
Fe I_2	4,04	309,7	550	-	-	-	-	565	7	79
Cd I_2	4,24	366,2	512	402	487	596	387	365	non mesuré car non utilisé	
Ca I_2	4,48	293,9	712	-	-	-	740	890	11,7	61
Pb I_2	4,555	461,0	469	404	479	571	412	400	17	35

TABLEAU III.1

Préparation des adsorbants

Les tensions de vapeurs sont tirées de LANDOLT-BORNSTEIN (9).

S est la surface spécifique d'un cristal qui serait constitué d'un seul feuillet MX_2

PbI_2 et dans une moindre mesure sur NiBr_2 (voir chapitre V), permet de s'en persuader. Dans ces cas le degré d'uniformité de l'échantillon ne semble pas très éloigné de celui auquel DUVAL et THOMY accèdent par la méthode originale et efficace d'exfoliation du graphite par dissociation thermique de son composé d'insertion avec Fe Cl_3 (10,11). Il est d'ailleurs remarquable que la surface la plus importante obtenue avec le graphite exfolié

($85 \text{ m}^2/\text{g}$) corresponde à l'empilement d'une trentaine de feuillets. Or, dans tous les cas que nous venons de citer, le nombre de feuillets est de cet ordre. Il semble qu'une épaisseur minimum d'une trentaine de feuillets, reliés entre eux par des forces de van der Waals, soit indispensable pour assurer la stabilité du cristal formé. Des cristaux de moindre épaisseur auraient alors tendance à disparaître, soit par accolement soit par évaporation.

Dans trois cas, la sublimation n'a pas donné de résultat satisfaisant. Il s'agit de FeI_2 , CdI_2 et CaI_2 , trois iodures. Nous n'avons pas pu obtenir par une autre méthode d'échantillon de surface plus uniforme dans les cas de FeI_2 et CaI_2 . Par contre une amélioration par rapport à la sublimation a été obtenue dans le cas de CdI_2 par un simple broyage du produit commercial et nous avons utilisé des échantillons ainsi préparés. Le manque d'efficacité (Fig. III.6) de la sublimation dans le cas de CdI_2 semble

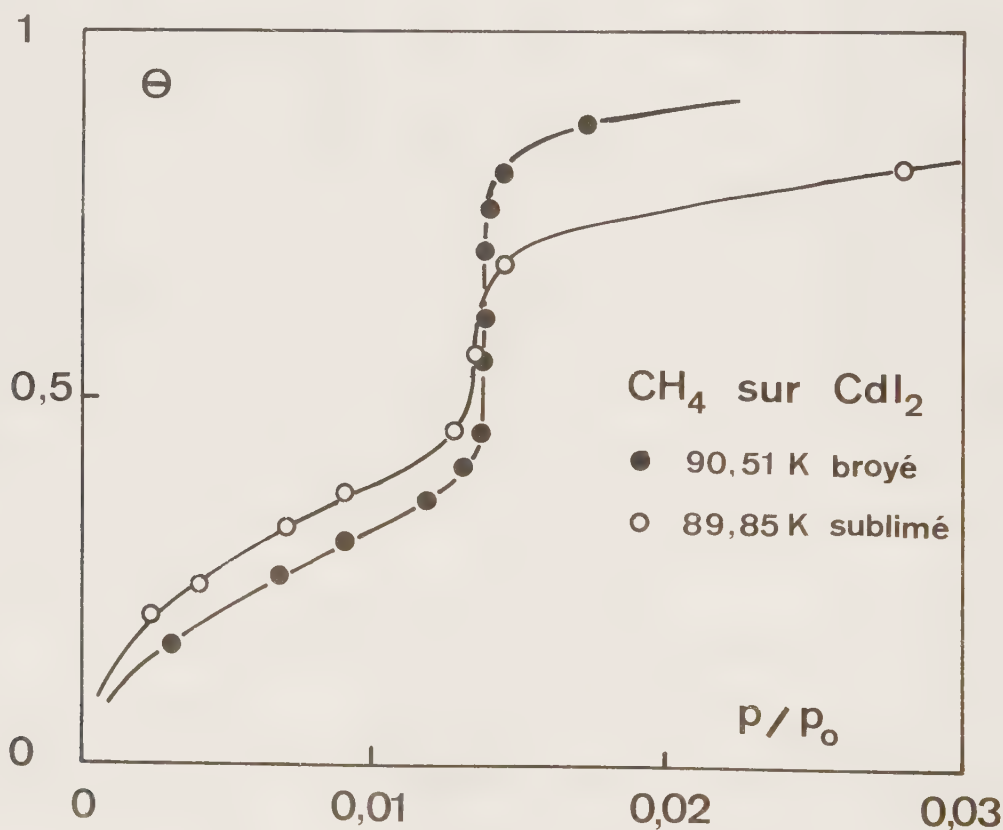


Fig. III.6 : Adsorption de CH_4 sur deux échantillons de CdI_2

plutôt exceptionnel, surtout si l'on en juge par comparaison avec PbI_2 (Fig. V.16). Notons que VAN DONGEN (13), qui a préparé des échantillons de NaBr , KBr et CdBr_2 par une méthode voisine, a obtenu des résultats assez médiocres, probablement dûs au

fait qu'il a opéré à une température, voisine du point de fusion, où les tensions de vapeur sont trop élevées.

La sublimation de CoI_2 n'a pu être réussie en raison de l'instabilité thermique de ce composé, qui a donc été utilisé après une simple déshydratation in situ à 110°C .

Des échantillons de PbI_2 et de CdBr_2 sublimés ont été observés au microscope électronique à balayage. Deux clichés sont rapportés sur la figure 7 et l'on observe sur celui de PbI_2 une grande dispersion des tailles des grains, tandis que l'autre montre un "gros" cristal de CdBr_2 de forme hexagonale. Dans les deux cas, une face cristalline montre un développement préférentiel.

Après mise en place sur l'appareil d'adsorption de l'ampoule contenant zinc l'échantillon, nous avons procédé à un chauffage à 140°C pendant deux heures en moyenne.

Nous n'avons jamais observé de variation de la surface de nos échantillons en cours de manipulation.

La méthane que nous avons adsorbé est le même que celui dont nous avons mesuré les tensions de vapeur. Sa pureté est garantie par l'"Air liquide" non inférieure à 99,995 %.

Terminons ce chapitre par une remarque. Nous avons sublimé de l'iodure de auquel WYCKOFF (8) attribue une structure lamellaire. L'adsorption du méthane sur le produit obtenu a donné l'isotherme de la figure 8, qui ne présente pas la moindre trace de marche, alors que dans tous les cas où l'adsorbant est lamellaire, l'adsorption permet de mettre en évidence une marche qui peut être peu développée mais qui n'en existe pas moins. L'absence de marche constatée nous a donc paru suspecte et un examen plus approfondi des études cristallographiques faites sur ZnI_2 nous a fait penser, avec OSWALD (12), que sa structure était non pas hexagonale mais quadratique. Il serait donc dépourvu de plan de clivage et la sublimation ne pouvait certes pas en provoquer la prépondérance. On note cependant que sa surface spécifique est du même ordre de grandeur que celle des échantillons d'halogénures à structure lamellaire sublimés.

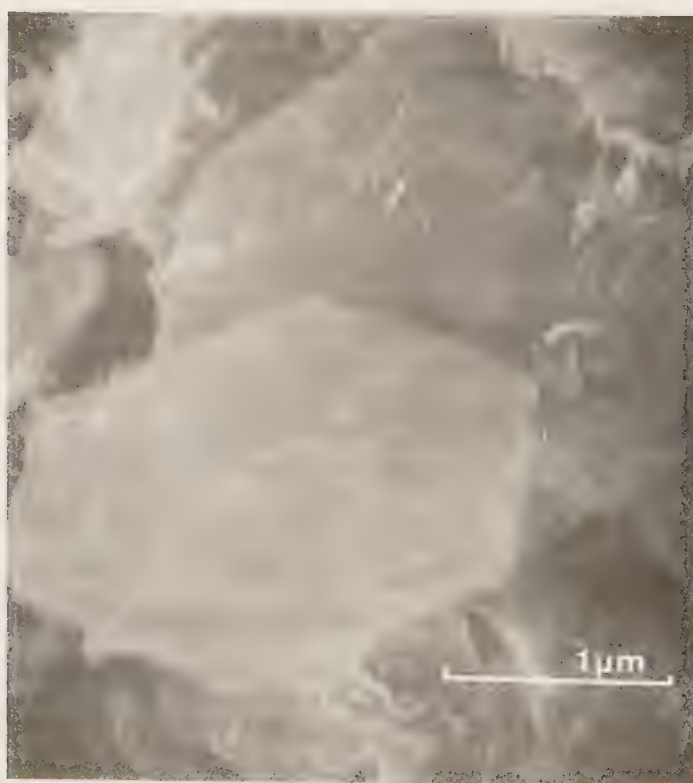
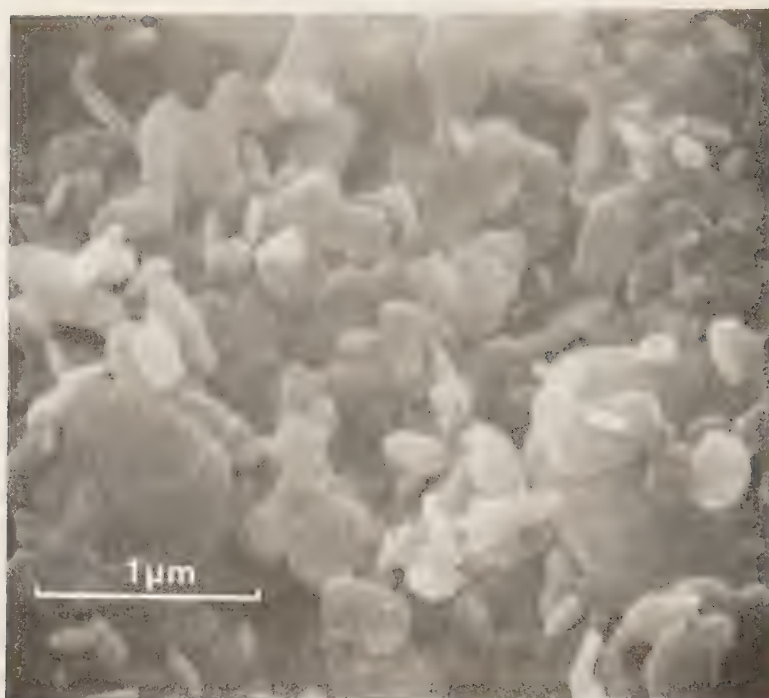


Fig. III.17 : Observations au microscope électronique à balayage

En haut: échantillon de PbI_2 sublimé, dispersé dans l'acétone par ultra-sons, métallisé sous vide. En bas : échantillon de CdBr_2 sublimé, non dispersé, non métallisé. Dans les deux cas, l'angle d'incidence du faisceau d'électrons sur la platine portant les échantillons est de 20° .

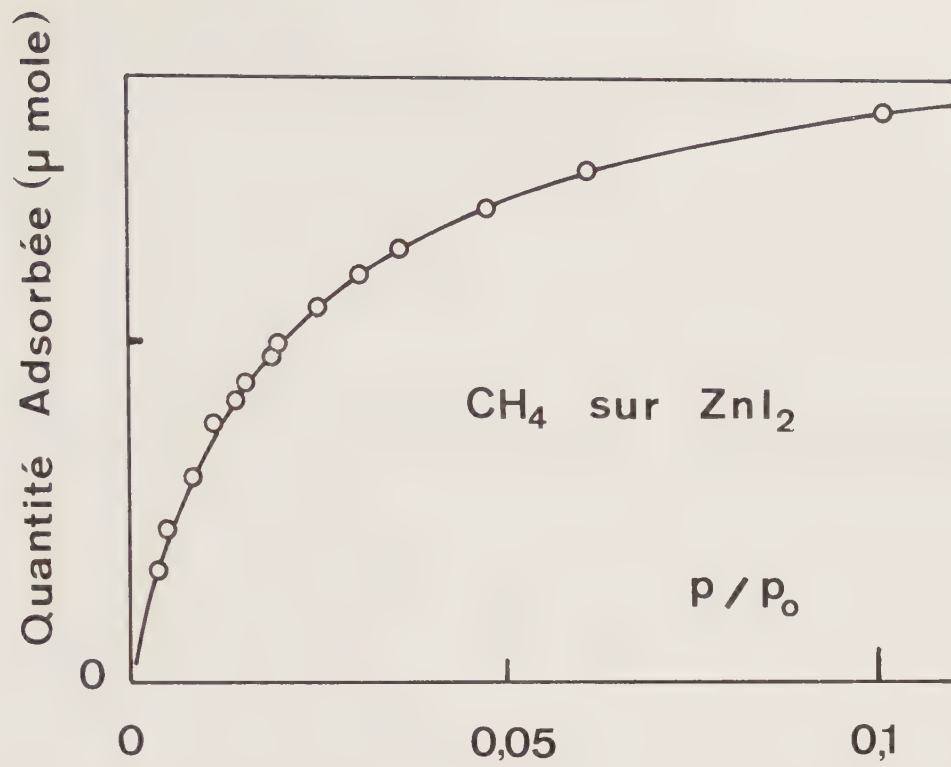


Fig. III.8 : Adsorption à $76,40\text{ K}$ de CH_4 sur un échantillon de ZnI_2 sublimé

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) Y. LARHER
Thèse Orsay (1970)
- (2) P. MAURICE
Thèse CNAM, à paraître
- (3) T. TAKAISHI et Y. SENSUI,
Trans. Farad. Soc. 59, 2503 (1963)
- (4) M.R. MOUSSA, R. MUIJLWIJK et H. VAN DIJK,
Physica 32, 900 (1966)
- (5) P. FLUBACHER, A.J. LEAD BETTER et J.A. MORRISON
Proc. Phys. Soc. (London) 78, 1449 (1961)
- (6) R. MUIJLWIJK, M.R. MOUSSA et H. VAN DIJK,
Physica 32, 805 (1966)
- (7) Y. LARHER,
J. Chim. Phys. 68, 796 (1971)
- (8) R.W.G. WYCKOFF,
Crystal Structure, Wiley, New-York 1963
- (9) LANDOLT-BORNSTEIN
Zahlenwerte und Functionen, Springer, Berlin, 1960, vol II, part 2, p.31
- (10) X. DUVAL et A. THOMY
C.R. Acad. Sci. Paris, 259, 4007 (1964).

- (11) A. THOMY et X. DUVAL
J. Chim. Phys. 66, 1966, (1969)

- (12) H.R. OSWALD,
Helv. Chem. Acta, 43, 77 (1960)

- (13) R.H. VAN DONGEN
Physical Adsorption on Ionic Solids, Uitgeverij Waltman, Delft, 1972

- (14) F.R. MEYER et G. RONGE
Angew. Chem. Dtsch. 42, 637 (1939)

- (15) Y. LARHER
J. Chim. Phys. 65, 1683 (1968).

CHAPITRE IV

TENSIONS DE VAPEUR DU METHANE

I - GENERALITES

L'interprétation des entropie et énergie des couches adsorbées, déduites de leur pression de formation est abordée de manière simple si l'on connaît déjà l'énergie et l'entropie du plan (111), plan de densité maximum qui constitue en particulier la face la plus stable du méthane solide à laquelle on compare la couche adsorbée que l'on étudie. Nous avons déduit ces grandeurs des tensions de vapeur de l'adsorbat, en utilisant l'équation 11.3 :

$$\log p^{(\infty)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{R T} + \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)}) \quad [IV.1]$$

où $p^{(\infty)}$ est la tension de vapeur de l'adsorbat, ici le méthane,
 $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ sont l'énergie et l'entropie d'une couche compacte de méthane condensé
 $h^{(g)}$ et σ sont l'enthalpie et l'entropie molaire du gaz parfait sous la pression unité. Une connaissance précise des tensions de vapeur du méthane est donc nécessaire.

En 1955, ARMSTRONG, BRICKWEDDE et SCOTT (1) (en abrégé A.B.S.) ont fait des mesures de tension de vapeur entre 53 et 110 K et rapportent leurs résultats sous la forme de plusieurs équations empiriques. De 70 à 90K, c'est à dire dans le domaine qui nous intéresse, ces auteurs proposent l'équation :

$$\log p = A - \frac{B}{C + T}$$

avec $A = 7,69540$

$B = 532,20$

$C = 1,842$, T étant en Kelvins et p en torrs. Cette équation rend

compte de leurs mesures ainsi que de celles de KARWAT (2), FREETH et VERSCHOYLE (3), TICKNER et LOSSING (4), mais elle présente l'inconvénient de posséder des coefficients qui n'ont pas de signification physique simple. Si l'on essaie de représenter les résultats de ces auteurs par une équation du type de l'équation [1] , on constate que l'on ne dispose alors , entre 70 et 90 K que de points expérimentaux épars et en nombre réduit.

De ce fait, nous avons été amené à faire de nouvelles déterminations des tensions de vapeur de CH_4 solide entre 70 K et son point triple (90,66 K).

L'interprétation des résultats obtenus nous amènera, dans le paragraphe V, à discuter deux problèmes particuliers, celui des spins nucléaires d'une part, celui de la rotation des molécules en phase solide d'autre part.

II - METHODE EXPERIMENTALE

Le dispositif utilisé est le même que celui qui sert à faire les déterminations d'isothermes d'adsorption dans le domaine de pressions supérieures à 2 torrs, c'est à dire l'appareil à manomètre à huile, décrit au chapitre précédent.

La détermination d'une isotherme d'adsorption complète implique en principe celle de la pression de saturation de l'adsorbat. Mais, outre que l'on n'est jamais sûr, en procédant ainsi, d'en être suffisamment près, la grande quantité de gaz qu'il est nécessaire d'adsorber avant d'avoir une phase volumique peut provoquer une augmentation de la concentration des impuretés volatiles. Pour éviter cet inconvénient, nous avons déterminé les tensions de vapeur en l'absence d'adsorbant.

Le méthane utilisé était garanti pur à 99,995%.

Trois déterminations, correspondant à trois quantités différentes de condensat, ont été faites pour chaque point. L'erreur aléatoire ne dépassait jamais deux millièmes.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 - Tensions de vapeur

Nos résultats sont rapportés dans le tableau 1, où est mentionnée en outre la nature du liquide cryostatique et du gaz thermométrique utilisés. On peut y comparer nos valeurs à celles calculées d'après l'expression de A.B.S. On constate que, si l'accord est satisfaisant dans le domaine du cryostat à oxygène liquide (85,89 à 90,45 K), il n'en est plus de même aux températures plus basses où l'on constate que la différence relative croît jusqu'à 2,6% lorsque la température décroît.

Gaz Thermométrique Liquide cryostatique	Température (Kelvin)	Pression mesurée (torr)	d'après A.B.S. Pression (torr)	$\frac{\Delta p}{p}$ (%)
N ₂	71,26	2,536	2,602	2,6
	72,37	3,268	3,342	2,3
	73,59	4,281	4,367	2,0
	74,67	5,401	5,491	1,7
	75,83	6,892	6,975	1,2
	76,53	7,930	8,030	1,3
	78,03	10,68	10,77	0,8
	78,95	12,71	12,83	0,9
O ₂	85,89	42,44	42,58	0,3
	86,95	50,20	50,31	0,2
	87,87	57,69	57,95	0,4
	88,87	67,25	67,37	0,2
	89,78	76,89	77,05	0,2
	T _f = 90,66 K	84,60	84,90	0,4

TABLEAU IV.1

Tensions de Vapeur du Méthane Solide

Par la méthode des moindres carrés, nous ajustons nos points expérimentaux à la droite d'équation.

$$\log p = \frac{A}{T} + B$$

où A et B (voir eq. [IV.1]) sont définis par :

$$\frac{1}{R} = (h^{(g)} - u^{(\infty)})$$

$$B = \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)})$$

Les valeurs expérimentales de log p ainsi que les valeurs déduites du lissage sont portées dans le tableau 2.

T (K)	$10^4 \cdot \frac{1}{T}$	log p exp	log p calc	p exp(torr)	p calc(torr)
71,26	140,34	0,4042	0,4035	2,536	2,532
72,37	138,17	0,5143	0,5148	3,268	3,272
73,59	135,88	0,6316	0,6322	4,281	4,287
74,67	133,93	0,7325	0,7321	5,401	5,396
75,83	131,87	0,8384	0,8378	6,892	6,883
76,53	130,66	0,8989	0,8998	7,930	7,940
78,03	128,16	1,0287	1,0280	10,68	10,67
78,95	126,67	1,1042	1,1040	12,71	12,71
85,89	116,43	1,6278	1,6278	42,44	42,44
86,95	115,01	1,7007	1,7004	50,20	50,17
87,87	113,81	1,7611	1,7617	57,69	57,77
88,87	112,52	1,8277	1,8276	67,25	67,24
89,78	111,38	1,8859	1,8853	76,89	76,79
90,45	110,56	1,9274	1,9277	84,60	84,66

TABLEAU IV.2

Comparaison des tensions de vapeur expérimentales (p exp)
aux valeurs lissées par régression linéaire (p calc)

Dans le domaine du cryostat à azote liquide, nous trouvons :

$$A = - 512,7$$

$$B = 7,599 \text{ avec } T \text{ en Kelvins et } p \text{ en torrs, à la température médiane}$$

$\langle T \rangle = 75,07 \text{ K}$. Si l'on exprime p en Newtons par mètre carré (1 torr = 133,3 N/m²),
on a B = 9,724. Les écart-types sur A et B sont :

$$\sigma_A = 0,53$$

$$\sigma_B = 7,1.10^{-3}$$

On en déduit les intervalles de confiance :

$$A = 512,7 \pm t_{\alpha, n-2} \cdot \sigma_A$$

$$B = 7,599 \pm t_{\alpha, n-2} \cdot \sigma_B$$

$$\frac{1}{\langle T \rangle} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}$$

où $t_{\alpha, n-2}$ est déterminé d'après la loi de Student à $n-2$ degrés de liberté, n étant le nombre de points. Au seuil $\alpha = 95\%$, $t_{\alpha, n-2} = 2,447$ pour $n = 8$, soit :

$$A = 512,7 \pm 1,3$$

$$B = 7,599 \pm 0,017$$

Dans le même domaine de température, une régression linéaire sur les valeurs calculées (tableau 1) de A.B.S. donne :

$$A = -506,3$$

$$B = 7,521$$

en accord moyen avec nos résultats.

Dans le domaine des températures supérieures, nos mesures conduisent à :

$$A = 510,9 \pm 2,6$$

$$B = 7,576 \pm 0,03 \text{ avec } p \text{ en torrs}$$

$$= 9,701 \pm 0,04 \text{ avec } p \text{ en N/m}^2$$

à la température médiane $T = 88,27$ K. Les domaines d'incertitude sont calculés en remarquant qu'au seuil $\alpha = 95\%$, $t_{\alpha, n-2} = 2,776$ avec $n = 6$ et que $\sigma_A = 0,95$ et $\sigma_B = 1,1 \cdot 10^{-2}$.

Dans le même domaine de température, les valeurs de A.B.S. (tableau 1) conduisent à :

$$A = 510,6$$

$$B = 7,573$$

qui sont en excellent accord avec nos résultats, ce que l'examen du tableau 1 nous avait laissé prévoir.

En résumé, nous proposons pour les tensions de vapeur les expressions suivantes :

$$\log p = - \frac{512,7}{T} + 7,599 \text{ à } \langle T \rangle = 75,07 \text{ K}$$

$$\text{et } \log p = - \frac{510,9}{T} + 7,576 \text{ à } \langle T \rangle = 88,27 \text{ K}$$

(T en kelvins, p en torrs). Le dernier chiffre des coefficients n'est pas significatif, mais nous le laissons pour éviter d'introduire dans les calculs ultérieurs des erreurs de troncature.

S'il est parfaitement normal que les grandeurs $h^{(g)} - u^{(\infty)}$ et $\sigma - s^{(\infty)}$ varient avec la température, il est plus étonnant de constater, suivant que l'on considère nos résultats (Y.N.) ou ceux de A.B.S, que les sens de variation sont opposés (tableau 3).

Auteur	Coefficient	<T>=75,07 K	<T> = 88,27 K
Y.N.	A	- 512,7	- 510,9
	B	7,599	7,576
A.B.S.	A	- 506,3	- 510,6
	B	7,521	7,573

TABLEAU IV.3

Variation avec la température de $A = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{R}$ et $B = \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)})$

Or le sens de variation de A et B est imposé par la valeur des coefficients thermostatiques du méthane ; en effet :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial (u^{(\infty)} - h^{(g)})}{\partial T} \right)_{\text{sat}} \approx (c_p^{(\infty)} - c_p^{(g)}) \frac{1}{R}$$

$$\text{et } \frac{dB}{dT} \approx \frac{1}{RT} (c_p^{(g)} - c_p^{(\infty)})$$

où $c_p^{(g)}$ et $c_p^{(\infty)}$ représentent les capacités calorifiques du gaz et du solide (7,10). Les signes de $\frac{dA}{dT}$ et $\frac{dB}{dT}$ sont donc connus puisque :

$$\begin{aligned} c_p^{(g)} &= 7,95 \text{ cal.mol}^{-1} \\ c_p^{(\infty)} &= 9,12 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ à } 70 \text{ K} \\ c_p^{(\infty)} &= 10,15 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ à } 90 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\text{Il vient : } \frac{dA}{dT} > 0 \text{ et } \frac{dB}{dT} < 0$$

On peut constater sur le tableau 3 que seuls les termes déduits de nos mesures répondent à cette condition ; par suite les données de A.B.S. sont certainement incorrectes.

Sur la figure 1, nous avons porté les valeurs de $\Delta p = p_{\text{exp}} - p_{\text{calc.}}$, écart entre les pressions expérimentales et les pressions calculées à partir des équations rapportées plus haut. Du fait du bon accord entre les valeurs de A.B.S. et les nôtres dans le domaine du cryostat à oxygène liquide, il suffit de faire cette comparaison dans l'autre domaine. Les points expérimentaux de A.B.S. ont été déduits de la figure 1 de la référence 1. Nous voyons à l'évidence que la dispersion est nettement plus faible dans le cas de nos mesures.

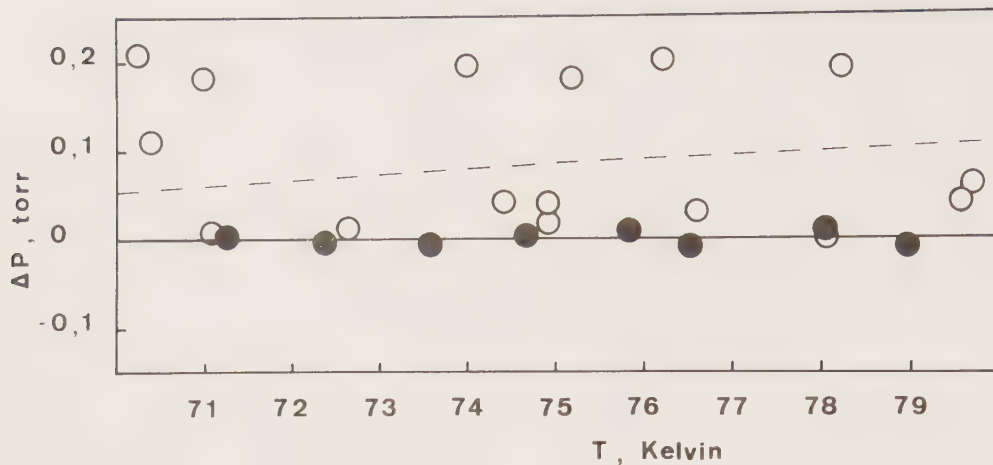


Fig. IV.1 : Ecart entre les points expérimentaux et les courbes de régression
(● — : ce travail ; ○ ---- : A.B.S.)

Nous pouvons enfin juger la qualité de nos résultats en comparant les valeurs de l'entropie du méthane calculées à partir des tensions de vapeur à celles déduites des mesures de capacité calorifique jusqu'à zéro Kelvin. Toutefois, la situation sera plus compliquée que dans le cas d'un gaz rare par exemple, en raison de l'existence d'une "entropie de zéro". La différence entre les deux valeurs de l'entropie ne sera donc pas nulle comme l'application du principe de Nernst pourrait le laisser prévoir. Nous jugerons alors nos résultats en comparant la valeur de l'entropie de zéro que nous aurons obtenue à celle proposée par d'autres auteurs et calculée à partir d'une seule tension de vapeur et de données calorimétriques plus complètes incluant les chaleurs de fusion et de vaporisation.

Nos tensions de vapeur nous ont permis d'accéder au terme :

$$B = \frac{\sigma - s^{(\infty)}}{R}$$

L'entropie du gaz parfait sous la pression unité, σ , peut être calculée grâce à l'utilisation conjointe de la thermodynamique statistique et de certaines données spectroscopiques sur le méthane gazeux. A la température considérée, nous accédons ainsi à $s^{(\infty)}$. L'entropie calorimétrique peut d'autre part être évaluée par intégration des courbes $\frac{C_p}{T} = f(T)$, en supposant que la capacité calorifique c_p est nulle à zéro Kelvin, et, dans un premier temps tout au moins, que le principe de Nernst s'applique.

L'entropie spectroscopique $s = \sigma - R \ln p$ est calculée à partir de ses différentes contributions :

$$s = s_{\text{trans}} + s_{\text{rot}} + s_{\text{vib}}$$

que nous avons calculées à partir des expressions suivantes :

$$s_{\text{trans}} = R \left\{ \ln \left[\frac{k^{5/2}}{h^3} \left(\frac{2\pi}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} M - \ln p + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} \right\}$$

$$s_{\text{rot}} = R \left(\ln \frac{\pi^{1/2}}{G} + \frac{3}{2} \ln \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} + \frac{3}{2} \right)$$

avec $\theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8 \pi^2 I k}$

et $s_{\text{vib}} = R \ln Q_{\text{vib}} + T \frac{d}{dT} \ln Q_{\text{vib}}$

avec $Q_{\text{vib}} = \frac{\pi}{n} \left(1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} \right)^{-g}$

où $\theta_{\text{vib}} = \frac{h C}{k} \omega_e$

Les différentes grandeurs ont les significations et les valeurs suivantes :

- nombre d'Avogadro : N
- constante de Planck : h
- constante de Boltzmann : k
- masse moléculaire du méthane : M = 16,043 g
- moment d'inertie du méthane : $I = \frac{8}{3} \frac{m}{M} r^2$ où m est la
- masse atomique de l'hydrogène : m = 1,008 et r la
- distance interatomique C-H : $r = 1,094 \cdot 10^{-8}$ cm
- nombre de symétrie G = 12
- fréquence propre de vibration $\omega_1 = 2916,5 \text{ cm}^{-1}$ avec la dégénérescence g = 1
- $\omega_2 = 1533,6 \text{ cm}^{-1}$ " g = 2
- $\omega_3 = 4344,2 \text{ cm}^{-1}$ " g = 3
- $\omega_4 = 1879,2 \text{ cm}^{-1}$ " g = 3
- vitesse de la lumière : C

Les données spectroscopiques sont celles proposées par HERZBERG (5). Pour calculer l'entropie de rotation, nous avons utilisé la fonction de partition classique, c'est-à-dire que nous avons supposé la température suffisamment haute pour pouvoir négliger les effets quantiques. Ceci est tout à fait légitime dans le domaine de température supérieur puisque l'entropie de rotation calculée sans faire cette approximation conduit à une valeur différant seulement de 1/6000 à 88,27 K. A 75,07K, la différence est nettement plus forte, mais elle n'atteint encore que 3/1000 et nous considérons l'approximation faite comme légitime.

La contribution de la vibration à l'entropie est négligeable. La température caractéristique de vibration θ_{vib} la plus faible est 1879 K. A 187,9 K, la population du premier niveau excité du mode de vibration correspondant serait seulement de 0,04% (6).

Si l'on exprime les pressions en torrs et qu'on utilise des logarithmes décimaux, les différentes contributions à l'entropie s'écrivent :

$$\sigma_{\text{trans}} = 19,14 + 11,44 \log T$$

et
$$\sigma_{\text{rot}} = -6,84 + 6,86 \log T$$

Il vient donc

$$\sigma = 12,30 + 18,30 \log T$$

où σ , rappelons le, est l'entropie du gaz parfait sous une pression de un torr. L'expression exacte de σ tient compte en fait de l'imperfection du gaz et nous aurions pu l'écrire :

$$\sigma = s + R \ln p + p \frac{dB(T)}{dT}$$

où $B(T)$ est le second coefficient du viriel du méthane. La valeur numérique approchée de $\frac{dB(T)}{dT}$ peut être déduite de l'extrapolation des données de DYMOND et SMITH (68). A 88,27K, où $p \approx 61,8$ torrs $\approx 8,24 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$, $\frac{dB(T)}{dT} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Il vient donc :

$$\begin{aligned} p \frac{dB(T)}{dT} &= \frac{8,24 \times 5,5 \times 10^{-3}}{4,18} \\ &= 0,011 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Aux températures inférieures à 88,27K, la correction pour l'imperfection du gaz sera par contre tout à fait négligeable.

Aux températures médianes de nos expériences, nous obtenons :

$$\begin{aligned} &= 46,64 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 75,07 \text{ K}, \\ &= 47,90 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 88,27 \text{ K}, \end{aligned}$$

compte tenu de la correction due à l'imperfection. Les mesures de tension de vapeur nous ont fourni les valeurs de $B = \frac{\sigma - s^{(\infty)}}{R}$. A partir des données spectroscopiques et des tensions de vapeur, nous avons donc :

$$\begin{aligned} s_{\text{spec.}+\text{p.vap.}}^{(\infty)} &= 11,85 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ à } 75,07 \text{ K} \\ &= 13,24 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ à } 88,27 \text{ K} \end{aligned}$$

Nous allons maintenant comparer ces valeurs à celles de l'entropie calorimétrique. Celle-ci est calculée à partir des capacités calorifiques à pression constante du méthane, qui ont été déterminées par différents auteurs (7,8,9). Une étude expérimentale et théorique publiée en 1963 par COLWELL, GILL et MORRISON (51) (en abrégé C.G.M.) reprend et complète les déterminations précédentes.

En raison de l'existence de deux transitions de phase à 8 et 20,4 K (voir par exemple réf. 7,11), nous avons déduit l'entropie à la température T ($70 < T < 90$ K) de l'entropie au point triple (90,66 K) donnée par C.G.M. et de l'accroissement d'entropie entre T et 90,66 K, déterminé par intégration graphique des courbes $\frac{C_p}{T} = f(T)$ dans une région dépourvue de transition de phase. De cette manière, nous avons trouvé

$$s_{\text{cal}}^{(75,07\text{K})} = 12,35 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$s_{\text{cal}}^{(88,27\text{K})} = 13,96 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Nous pouvons tout de suite faire la différence avec les valeurs déterminées précédemment à partir de nos tensions de vapeur et des données spectroscopiques. Il vient :

$$\Delta s = -0,50 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ à } 75,07\text{K}$$

et
$$\Delta s = -0,70 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ à } 88,27\text{K}$$

valeurs qui sont en bon accord entre elles, puisqu'elles impliquent une erreur relative de $0,2/13 = 1,5\%$ sur $s^{(\infty)}$. L'estimation du maximum de vraisemblance de la moyenne peut-être calculée à l'aide des variances sur B que nous avons rapportées plus haut.

Il vient :

$$\Delta s = -0,56 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

que nous adopterons comme valeur de l'entropie de zéro déduite de nos résultats.

A partir des mesures de A.B.S, nous aurions été conduit à :

$$\Delta s = -0,14 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ à } 75,07 \text{ K}$$

$$\Delta s = -0,70 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ à } 88,27 \text{ K}$$

Ceci pose le problème de l'application du principe de Nernst sur lequel nous reviendrons. COLWELL, GILL et MORRISON (51) l'ont examiné en détail puisque leur comparaison de l'entropie calorimétrique à l'entropie spectroscopique les a conduits également à une valeur de l'entropie de zéro non nulle :

$$\Delta s = -0,58 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Notre valeur de Δs est en bon accord avec celle-ci.

Nous reviendrons, au paragraphe V, sur la signification que l'on peut attribuer à cette valeur non nulle de Δs dont on peut déjà dire que le signe négatif exclut l'interprétation par l'entropie de désordre.

Pour terminer ce paragraphe, nous rapportons quelques valeurs de l'entropie en fonction de la température (tableau 3). Elles sont déterminées de la façon suivante :

$$\begin{aligned} s^{(\infty)}(T) &= \Delta s + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \\ &= \Delta s + \int_0^{T_f} \frac{c_p}{T} dT - \int_{T_f}^T \frac{c_p}{T} dT \end{aligned}$$

où $\Delta s = -0,58 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$.

$\int_0^{T_f} \frac{c_p}{T} dT = 14,23 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$, T_f étant la température de fusion du Méthane ($T_f = 90,66 \text{ K}$).

$\int_0^T \frac{c_p}{T} dT$ est déterminé par intégration graphique.

T_K	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
$s^{(\infty)}_{\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$	11,27	11,39	11,52	11,64	11,76	11,89	12,01	12,13	12,26	12,40
T_K	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
$s^{(\infty)}_{\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$	12,53	12,64	12,76	12,88	12,99	13,11	13,23	13,35	13,46	13,58

TABLEAU IV.4

Entropie du méthane solide

C'est à ces valeurs de l'entropie de l'adsorbat solide que nous comparerons celles des couches adsorbées.

III.3 - Enthalpie de CH_4

A partir de nos résultats expérimentaux nous pouvons proposer une valeur de l'enthalpie de sublimation du méthane à zéro degré. Nous pouvons y accéder directement à partir du terme énergétique de l'expression 1 (coefficient A) :

$$\log p^{(\infty)} = \frac{h^{(g)} - h^{(\infty)}}{R T} + \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)})$$

mais, afin de réduire l'erreur sur la pente de la tangente à la courbe $\log p^{(\infty)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, nous pouvons utiliser, comme l'ont fait en particulier LARHER (10) pour Kr et MAURICE (66) pour Xe, l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)})$ que nous pouvons calculer simplement à partir des résultats du paragraphe précédent.

L'enthalpie du gaz $h^{(g)}$ est calculée par la mécanique statistique. Les différentes contributions sont apportées par les mouvements de translation et de rotation et, à la température T, elles valent :

$$\begin{aligned} h_T^{(g)} &= h_{\text{trans}}^{(g)} + h_{\text{rot}}^{(g)} = \frac{5}{2} RT + \frac{3}{2} RT = 4 RT \\ &= 597 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ à } 75,07 \text{ K} \\ &= 702 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ à } 88,27 \text{ K} \end{aligned}$$

L'ordonnée à l'origine de la tangente vaut, à 75,07 K :

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)}) &= \frac{1}{R} (46,64 - 11,77) \\ &= \frac{1}{R} \cdot 34,87 \end{aligned}$$

et, à 88,27 K :

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)}) &= \frac{1}{R} (47,90 - 13,38) \\ &= \frac{1}{R} \cdot 34,52 \end{aligned}$$

Les valeurs de σ et de $s^{(\infty)}$ proviennent du paragraphe précédent.

Le terme $h^{(\infty)}$, enthalpie du solide à la température T s'écrit :

$$h_T^{(\infty)} = h_o^{(\infty)} + \int_o^T c_p dT$$

Toujours en raison des transitions de phase, nous avons évalué le dernier terme de la façon suivante :

$$\int_o^T c_p dT = \int_o^{90,66} c_p dT - \int_T^{90,66} c_p dT$$

Le premier terme du second membre a été évalué par C.G.M. (51) à 609 cal.mol^{-1}

$$\begin{aligned} \int_0^T c_p dT &= 456 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ à } 75,07 \text{ K} \\ &= 586 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ à } 88,27 \text{ K} \end{aligned}$$

L'enthalpie du solide à zéro degré, $h_o^{(\infty)}$, est donc calculée simplement pour chacune de nos séries d'expériences.

$$\begin{aligned} \text{A } 75,07 \text{ K,} \\ \log p^{(\infty)} &= -\frac{512,7}{75,07} + 7,599 = 0,769 \end{aligned}$$

donc, d'après l'expression 1 :

$$0,769 = -\frac{597 - h_o^{(\infty)} - 456}{R \times 75,07} + \frac{1}{R} \times 34,87$$

$$\text{avec } R = 4,576$$

Par suite :

$$h_o^{(\infty)} = -2213 \text{ cal.mol}^{-1}$$

A 88,27 K il vient :

$$\log p^{(\infty)} = -\frac{510,9}{88,27} + 7,576 = 1,788$$

donc, d'après l'expression 1 :

$$1,788 = -\frac{702 - h_o^{(\infty)} - 586}{R \times 88,27} + \frac{1}{R} \times 34,52$$

$$h_o^{(\infty)} = -2209 \text{ cal.mol}^{-1}$$

On peut remarquer le bon accord entre ces deux résultats qui diffèrent de moins de 1/500. On peut adopter pour valeur de l'enthalpie du solide à zéro degré une valeur moyenne soit :

$$h_o^{(\infty)} = -2211 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Pour calculer l'enthalpie de sublimation à zéro degré, il faut tenir compte du fait que l'enthalpie de zéro du gaz n'est pas nulle (51) et la calculer.

Les différentes combinaisons de spin des hydrogènes de la molécule de méthane y produisent trois espèces de spin nucléaire, généralement notées A, E et F, les proportions à l'équilibre et à haute température étant $\frac{5}{16}$, $\frac{2}{16}$ et $\frac{9}{16}$ respectivement. Ces proportions sont fonction de la température et, si la conversion se produisait, au zéro absolu on n'aurait plus que l'espèce A.

Mais il se peut que la conversion ne se produise pas (51) et que les proportions restent ce qu'elles étaient à température ambiante. Les niveaux de rotation les plus bas correspondant à chacune des espèces sont :

$J = 0$ pour l'espèce A

$J = 2$ pour l'espèce E

$J = 1$ pour l'espèce F

L'enthalpie du gaz à zéro degré ne sera donc pas nulle. On la calcule, sachant que l'énergie d'un niveau de rotation est :

$$= J (J + 1) R \theta \quad \text{par mole}$$

où θ est la température caractéristique de rotation (ici $\theta = 7,54$ K) ; il vient donc :

$$h_o^{(g)} = \frac{2}{16} \varepsilon_E + \frac{9}{16} \varepsilon_F = 28 \text{ cal. mol}^{-1}$$

Finalement nous pouvons proposer pour valeur de l'enthalpie de sublimation à zéro degré :

$$\begin{aligned} \Delta h_o &= \left| h_o^{(\infty)} \right| + h_o^{(g)} \\ \Delta h_o &= 2239 \text{ cal. mol}^{-1} \end{aligned}$$

Cette valeur est en accord tout à fait satisfaisant avec celle proposée par COLWELL, GILL et MORRISON (51) : $\Delta h_o = 2237 \text{ cal. mol}^{-1}$.

Cet accord valide, s'il en est encore besoin, nos mesures des tensions de vapeur du méthane.

Pour terminer ce paragraphe, nous rapportons quelques valeurs de l'énergie du méthane solide $u_T^{(\infty)} \approx h_T^{(\infty)}$ en fonction de la température; elles sont calculées comme précédemment :

$$\begin{aligned} \left| u_T^{(\infty)} \right| \approx h_T^{(\infty)} &= \left| h_o^{(\infty)} \right| - \int_o^T c_p dT \\ &= h_o^{(\infty)} - \int_o^T c_p dT + \int_T^{T_f} c_p dT \end{aligned}$$

où $h_o^{(\infty)} = -2211 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

et $\int_o^{T_f} c_p dT = 609 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T_K	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
$u^{()}_{cal.mol^{-1}}$	1793	1784	1775	1766	1756	1747	1737	1727	1718	1708
T_K	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
$u^{()}_{cal.mol^{-1}}$	1698	1688	1678	1668	1658	1648	1638	1628	1618	1608

TABLEAU IV.5

Energie interne du méthane solide

C'est à ces valeurs de l'énergie de l'adsorbat solide que nous comparerons celles des couches adsorbées.

A partir de l'expression :

$$\log p_{calc} = \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{RT} + \frac{\sigma - s^{(\infty)}}{R} - \frac{B p_{exp}}{RT}$$

ainsi que des valeurs de $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ contenues dans le tableau 5, on peut recalculer les valeurs de la tension de vapeur du méthane. B représente le second coefficient du viriel du méthane pour lequel nous avons adopté la valeur $B = -400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, extrapolée à partir des données de DYMOND et SMITH (68). La correction à l'imperfection du gaz est négligeable dans le domaine des températures inférieures. On constate que les pressions de vapeur ainsi calculées (tableau 6) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

T (K)	P _{exp} (torrs)	P _{calc.} (torrs)	$\frac{\Delta p}{p}$ (%)
71,26	2,54	2,52	0,6
72,37	3,27	3,26	0,3
73,59	4,28	4,27	0,3
74,67	5,40	5,40	0,02
75,23	6,89	6,90	- 0,1
76,53	7,93	7,92	0,1
78,03	10,68	10,73	- 0,5
78,95	12,71	12,77	- 0,5
85,89	42,44	42,45	- 0,02
86,95	50,20	50,35	- 0,3
87,87	57,69	57,52	0,3
88,87	67,25	66,97	0,4
89,78	76,89	76,23	0,9
90,45	84,60	84,31	0,3

TABLEAU IV.6

Tensions de vapeur du méthane ;
valeurs expérimentales et calculées

IV - COEFFICIENTS THERMOSTATIQUES DU METHANE SOLIDE

Lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous aurons à utiliser les valeurs de la densité, de la compressibilité et du coefficient de dilatation du méthane solide. Les mesures de ces grandeurs n'ont été faites que très récemment et elles sont encore peu nombreuses. Nous y consacrons un commentaire.

IV.1 - Densité

En 1959, STEWART (56) rapporte la première détermination directe de la densité du méthane :

$$\rho = 0,507 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3 \text{ à } 77 \text{ K}$$

En 1964, MANZHELII et TOLKACHEV (60) publient deux valeurs déterminées également par picnométrie :

$$\begin{aligned} \rho &= 0,494_2 \text{ g/cm}^3 \text{ à } 77,4 \text{ K} \\ \text{et} \quad \rho &= 0,489_2 \text{ g/cm}^3 \text{ à } 85,4 \text{ K} \end{aligned}$$

et font remarquer que l'application de la relation de Clausius-Clapeyron

$$V = \frac{\Delta H}{T \frac{dp}{dT}},$$

qui permet de calculer la densité du solide à la température de fusion ($T = 90,6 \text{ K}$) si l'on connaît celle du liquide (69), l'enthalpie de fusion ΔH (69) ainsi que la pente $\frac{dp}{dT}$ (70) de la courbe de fusion, conduit à:

$$\rho = 0,4878 \text{ g/cm}^3 \text{ à } 90,6 \text{ K},$$

qui est en excellent accord avec leurs valeurs expérimentales. Nous avons donc adopté :

$$\rho = 0,494 \text{ g/cm}^3 \text{ à } 77 \text{ K}$$

Notons que la détermination par rayons X du paramètre cristallin de CH_4 par GREER et MEYER (59) conduit à $\rho = 0,485 \text{ g/cm}^3$ à 75 K .

VI.2 - Coefficient de dilatation thermique

MANZHELII et TOLKACHEV (60) ont proposé, à partir des deux densités qu'ils ont mesurées à $77,4$ et $85,4 \text{ K}$:

$$\alpha = 12,75 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

En 1969, MANZHELI et al (58) ont déterminé α entre 10 et 60 K .

L'extrapolation de leurs résultats conduit à :

$$\alpha = 13,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ à } 77 \text{ K}$$

qui semble constituer une borne supérieure. Nous avons adopté :

$$\alpha = 12,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ à } 77 \text{ K}$$

VI.3 - Coefficient de compressibilité isotherme

STEWART (56) a mesuré la variation de volume du méthane entre 1000 et $19\,000$ atmosphères. L'extrapolation de ses résultats à pression nulle conduit à

$$\alpha_T = 0,65 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

BEZUGLYI et al. (57) ont déterminé la compressibilité adiabatique à pression nulle et trouvé :

$$\chi_s = 0,59.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

Pour comparer ces deux valeurs, nous pouvons calculer χ_T à partir de χ_s en utilisant la relation :

$$\chi_T = \chi_s + \frac{\alpha^2 v T}{c_p}$$

et les valeurs des constantes suivantes :

- coefficient de dilatation thermique $\alpha = 12,8.10^{-4} . \text{K}^{-1}$ à 77 K
- volume molaire $V = 32,4 \text{ cm}^3$ à 77 K
- capacité calorifique $c_p \approx 8 \text{ cal.mol}^{-1} = 8.4,18.10^7 \text{ cgs}$ à 77 K. Il vient

$$\chi_T = 0,71.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

Les deux valeurs de χ_T diffèrent de près de 10 %. Nous avons adopté une valeur moyenne :

$$\chi_T = 0,68.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

V - ANNEXES

Les considérations qui suivent n'ont pas un rapport direct avec l'interprétation de nos résultats expérimentaux, mais nous les avons jointes car elles peuvent aider à une meilleure compréhension de certaines propriétés du méthane solide. Elles permettent en particulier de faire le point des nombreuses études publiées sur le problème controversé de l'existence de mouvements de rotation dans le méthane solide.

V.1 - Spins Nucléaires, Entropie et Enthalpie de zéro du Méthane

Dans les paragraphes précédents, nous avons abouti aux résultats suivants :

$$\Delta s = -0,56 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

$$\Delta h_o = 2239 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Ces valeurs, et en particulier celle de l'entropie de zéro non nulle mais négative, méritent quelques commentaires. Pour obtenir cette valeur, nous avons fait, la différence entre l'entropie calorimétrique et l'entropie spectroscopique calculée en tenant compte de la vibration et de la rotation, mais pas des spins nucléaires.

C'est sur ces bases que sont faites d'ordinaire les discussions du principe de Nernst, les valeurs de Δs différentes de zéro pouvant alors s'expliquer de deux manières :

- la capacité calorifique présente des anomalies entre la température la plus basse que l'on ait atteinte expérimentalement et zéro, anomalies que l'extrapolation n'a pu prendre en considération.

- Il peut exister, à température basse, plusieurs espèces de molécules. La conversion entre ces différentes espèces est lente et l'équilibre n'a pas été atteint lors des mesures calorimétriques. Il faut alors introduire une "entropie de désordre" qui rend compte de l'existence des différentes espèces.

Ces deux types d'explication conduisent à une valeur de l'entropie calorimétrique trop faible, c'est à dire à $\Delta s > 0$. On voit alors que le résultat concernant le méthane : $\Delta s = -0,56 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ne peut s'expliquer sur ces bases.

Plusieurs auteurs ont abordé le problème de l'entropie du méthane (9,63, 64, 65) mais, outre que les interprétations ne concordaient pas, leurs auteurs ignoraient l'existence de la deuxième transition du méthane (à 8 K environ) découverte seulement en 1962 (11) ; elle apporte à l'entropie calorimétrique une contribution de $0,55 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ COLWELL, GILL et MORRISON (51) ont alors repris cette étude et conclu que la valeur négative de l'entropie de zéro pouvait s'expliquer si l'on tenait compte de l'existence des différents spins nucléaires. Cette interprétation nécessite toutefois d'admettre qu'il n'y a pas de conversion entre les différentes espèces de spin nucléaire à basse température, un point de vue qui est parfois mis en doute (12,67). Notons que dans le calcul de l'enthalpie de sublimation à zéro degré du méthane, nous avons admis que cette conversion n'existait pas puisque nous avons attribué à l'enthalpie de zéro du gaz une valeur non nulle : $h_o^{(g)} = 28 \text{ cal.mol}^{-1}$.

V.2 - Rotation dans le Méthane condensé

Savoir si le méthane conserve en phase condensée les degrés de liberté de rotation qu'il possède en phase gazeuse est une question qui a suscité l'intérêt de bien des chercheurs depuis bien des années, comme les nombreuses références qui suivent vont témoigner. Les raisons de cet intérêt sont variées : on peut disposer facilement d'une information notable sur le méthane condensé, sa molécule est légère, elle présente des effets quantiques, elle a une forme hautement symétrique et sa - relative - simplicité permet de proposer des modèles théoriques. La raison qui nous pousse à notre tour à nous poser la même question est quelque peu différente : en phase adsorbée, vers 80 K, deux

degrés de liberté de rotation peuvent être plus ou moins empêchés. Si, en phase solide et à la même température la molécule de méthane tourne librement, il y aura, lors de l'adsorption une contribution rotationnelle négative à $s^{(1)} - s^{(\infty)}$. On conçoit alors qu'il soit important de savoir si la rotation existe ou non dans le domaine de température auquel nous travaillons. Malheureusement la situation n'est pas encore claire, et nous essayerons de faire le point après avoir rapporté la plus grande partie des publications relatives à ce sujet.

L'idée selon laquelle la rotation des molécules dans le cristal est possible semble avoir été émise pour la première fois par SIMON (13) en 1924. Peu après que les transitions dans les méthanes deutérés ou non aient été découvertes en 1929 par CLUSIUS (14), PAULING (15) en apporte une interprétation en les associant à la libération des rotations, empêchées aux températures inférieures. Cette explication paraît confirmée, d'abord en 1930, par EUCKEN et VEITH (16) qui analysent les capacités calorifiques de CH_4 pur et dilué dans les gaz rares, puis par ALPERT en 1949 (17), dont les expériences de résonance magnétique nucléaire semblent établir l'existence de la rotation quasi-libre au-dessus du point λ . Malheureusement, le premier de ces deux articles (16) se basait sur une information plutôt restreinte concernant les coefficients de dilatation, de compressibilité et la densité du méthane ; quant au second, il est remis en question un an plus tard par l'auteur lui-même (18), qui établit cette fois que la transition n'est pas associée à la libération des mouvements de rotation, en accord d'ailleurs avec les observations par rayons X de MOOY (19). En 1952 CRAWFORD et al. (20), par spectrométrie Raman constatent que la rotation existe dans le liquide et qu'à 79 K, onze degrés au-dessous du point de fusion, on n'observe aucune différence par rapport au spectre du liquide. L'année suivante, TOMITA (21) établit par RMN que la rotation est empêchée dans le solide jusqu'à 65 K et qu'elle se libère progressivement au-dessus. Ces deux dernières publications restent un long moment indiscutées et JAMES et KEENAN (22) publient en 1959 un important article qui considère leurs conclusions comme bien établies. Bien qu'il concerne CD_4 , l'article de JAMES et KEENAN mérite d'être mentionné parce qu'il a été à l'origine d'une importante série de publications (23) qui tentent d'expliquer la nature des transitions observées dans les méthanes. Dès ce moment, les transitions sont interprétées comme des réorientations des molécules de méthane sous l'effet des interactions électrostatiques octopole-octopole entre molécules voisines du réseau cristallin.

Le problème des rotations a fait l'objet par la suite de nombreuses études expérimentales et la spectrométrie infra-rouge (24 à 29), raman (20, 27, 30), la diffraction des neutrons ou des électrons (31 à 47), la résonance magnétique (18, 21, 48, 49) l'analyse des propriétés thermodynamiques : chaleurs spécifiques (50 à 54) et tensions de vapeur (55), ont été successivement utilisées. Si les conclusions se sont montrées souvent contradictoires, il faut noter qu'un accord général est obtenu sur deux points :

- la rotation est totalement empêchée en phase I ($T > 20,4$ K) tant que l'on reste au voisinage de la transition (18, 21, 24, 41),
- il n'y a aucune différence entre les mouvements de rotation de part et d'autre du point de fusion à 90,6 K (20, 26, 30).

Deux opinions opposées concernant la rotation dans le solide, ou, ce qui est équivalent par suite de la remarque ci-dessus, dans le liquide au voisinage du point de fusion, ont par contre été simultanément proposées.

Le point de vue selon lequel la rotation est empêchée dans l'une ou l'autre phase a été défendu plus particulièrement au cours de la dernière décennie. Les spectres d'absorption infra-rouge de SAVITSKY et HORNIG (24) les amènent à conclure que les barrières de potentiel à la rotation sont hautes de plusieurs centaines de cm^{-1} ($1 \text{ cm}^{-1} = 2,859 \text{ cal.mol}^{-1}$). COLWELL, GILL et MORRISON (51), après leur étude des chaleurs spécifiques des méthanes, concluent, mais avec des réserves, que la rotation n'est certainement pas libre au-dessous du point de fusion. STILLER et HAUTECLER (32) puis DORNER et STILLER (36) font remarquer qu'ils ne trouvent, par diffraction de neutrons, aucune trace évidente de rotation libre, même à 84 K. Par la même méthode, KOSALY et SOLT (40) qui analysent les résultats de OTNES (38), concluent également qu'il n'y a pas de rotation libre à 86 K. SEARS (42) arrive en 1967 au même résultat avec le méthane liquide à 98 K ; ceci est confirmé ensuite par DESANNACHARYA et al. (43) BAJOREK et al. (45) pour le solide et le liquide, JANIK et al. (46) en 1969 (à 80 et 86 K). L'étude comparative des tensions de vapeur des méthanes isotopiques liquides et solides a conduit BIGELEISEN (55) à la même conclusion : rotation empêchée dans toutes les phases condensées.

Cet ensemble concordant serait décisifs'il n'y avait d'une part un article récent (47) selon lequel l'absence de pic de rotation dans les **spectres de diffraction** de neutrons peut s'expliquer aussi bien par l'empêchement de rotation que par la dispersion multiple dont il n'a pas été tenu compte auparavant , et d'autre part le grand nombre d'auteurs qui défend le point de vue opposé , selon lequel la rotation

existe de part et d'autre du point de fusion, même si elle est soumise à une barrière de potentiel plus ou moins haute. Ainsi, l'existence de mouvements de rotation a été invoquée dans tous les autres cas : spectrométrie infra-rouge (25,26,28,29) ou Raman (30) diffraction des neutrons (31, 33 à 35). COLWELL, GILL et MORRISON (52) en comparant les températures caractéristiques de Debye de CH_4 et CD_4 déduites de l'entropie, à celle de l'argon, ont cette fois conclu que la rotation n'était que faiblement empêchée. A l'aide des coefficients de compressibilité (56, 57), dilatation (58, 59) et du volume molaire (60) maintenant disponibles, BANSAL et al (53) en 1970 ont calculé, les chaleurs spécifiques à volume constant C_v à partir des valeurs expérimentales de C_p et ont montré qu'elles pouvaient être représentées par un modèle qui suppose les rotations libres ; il faut cependant ajouter que COLWELL et al. avaient fait remarquer que la chaleur spécifique à volume constant associée aux mouvements de libration (rotation empêchée) pouvait atteindre ou dépasser celle associée aux mouvements de rotation (52). Très récemment, SMITH (54) a repris la comparaison de C_v au modèle, plus élaboré cette fois, de KING et HORNIG (60) qui déterminent les états de rotation d'un tétraèdre dans un champ cubique ; SMITH évalue à 150 cal.mol^{-1} la hauteur de la barrière de potentiel à la rotation. Cette valeur est à rapprocher de celles précédemment déterminées, à savoir, si l'on excepte celle de SAVITSKY et HORNIG déjà citée (24), 150 cal.mol^{-1} pour CABANA, SAVITSKY et HORNIG (25) et 180 cal.mol^{-1} pour EWING (26). Ces valeurs faibles ne permettent guère de conclure à la rotation totalement empêchée. On peut ajouter, à propos de l'article de BIGELEISEN (55) qui affirme que la rotation est bloquée, que les hypothèses faites - tous les mouvements sont harmoniques ; l'énergie potentielle est invariante au cours d'une substitution isotopique - ont été contestées par GRIGOR et STEELE (61) et STEELE (62) qui, étudiant les propriétés physiques de CH_4 et CD_4 , concluent au contraire que les effets observés sont bien expliqués si l'on tient compte des différences entre potentiels intermoléculaires, ainsi que de l'anharmonicité. Les affirmations selon lesquelles la rotation est totalement empêchée semble donc pouvoir être écartées ; il n'en reste pas moins difficile d'attribuer une valeur numérique aux grandeurs physiques qui nous intéressent et plus particulièrement à l'entropie de rotation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- (1) G.T. ARMSTRONG, F.G. BRICKWEDDE, et R.B. SCOTT,
J. Res. N.B.S. 55, 1-39 (1955).
- (2) E. KARWAT,
Z. Physik. Chem. 112, 488 (1924).
- (3) F.A. FREETH et T.T.H. VERSCHOYLE,
Proc. Roy. Soc. A 130, 453 (1931).
- (4) A.W. TICHNER et F.P. LOSSING,
J. Phys. Colloid Chem. 55, 733 (1951).
- (5) G. HERZBERG,
Molecular Spectra and Molecular Structure. D. van Nostrand Cie Inc. 1966.
- (6) A. PACAULT,
Eléments de Thermodynamique Statistique (chapitre VII). Masson et Cie 1963.
- (7) K. CLUSIUS,
Z. Physik. Chem. B3, 41 (1929).
- (8) K. CLUSIUS et A. PERLICK,
Z. Physik. Chem. B24, 313 (1934).
- (9) A. SPERANDIO,
Thèse, Univ. de Zurich (1961).
- (10) Y. LARHER,
J. Chim. Phys. 65, 1683 (1968).

- (11) J.H. COLWELL, E.K. GILL et J.A. MORRISON,
J. Chem. Phys. 36, 2223 (1962).

- (12) R.F. CURL, J.V. KASPER, K.S. PITZER et K. SATHIANANDAN,
J. Chem. Phys. 44, 4636, (1966).

- (13) F. SIMON et C. VON SIMSON,
L. Phys. 21, 168 (1924).

- (14) K. CLUSIUS, L. POPP et A. FRANK,
Physica 4, 1105 (1937) ;
A. FRANK et L. POPP,
Z. Physik. Chem. B36, 291 (1937) ;
A. KRUIS, L. POPP et K. CLUSIUS,
Z. Electrochem. 43, 664 (1937) ;
K. CLUSIUS et L. POPP,
Z. Physik. Chem. B46, 63 (1940).

- (15) L. PAULING,
Phys. Rev. 36, 430 (1930)

- (16) A. EUCKEN et H. VEITH,
Z. Physik. Chem. B34, 275 (1936) ; ibid B38, 393 (1938).

- (17) N.L. ALPERT,
Phys. Rev. 75, 398 (1949).

- (18) J.T. THOMAS, N.L. ALPERT et H.C. TORREY,
J. Chem. Phys. 18, 1511 (1950).

- (19) H.H. MOOY,
Com. Phys. Lab. Univ. Leiden 213 D (1931) ; 216A (1931).

- (20) M.F. CRAWFORD, H.L. WELSH et J.H. HARROLD,
Can. J. Phys. 30, 81 (1951).
- (21) K. TOMITA,
Phys. Rev. 89, 429 (1953).
- (22) H.M. JAMES et T.A. KEENAN,
J. Chem. Phys. 31, 12 (1959).
- (23) I. T. YAMAMOTO,
J. Chem. Phys. 48, 3193 (1968).
II. T. YAMAMOTO et Y. KATAOKA,
J. Chem. Phys. 48, 3199 (1968), Phys. Rev. Letters 20, 1 (1968).
III. Y. KATAOKA et T. YAMAMOTO,
Prog. Theor. Phys. Suppl. Extra Number 438 (1968).
IV. H. YASUDA, T. YAMAMOTO et Y. KATAOKA,
Prog. Theor. Phys. 41, 859 (1969).
V. K. NISHIYAMA, Y. KATAOKA et T. YAMAMOTO,
Prog. Theor. Phys. 43, 1121 (1970).
VI. Y. KATAOKA,
Prog. Theor. Phys. 43, 1132 (1970).
VII. H. YASUDA,
Prog. Theor. Phys. 45, 1361 (1971).
VIII. T. YAMAMOTO et Y. KATAOKA,
Suppl. Prog. Theor. Phys. 46, 383 (1970).
- (24) G.B. SAVITSKY et D.F. HORNIG,
J. Chem. Phys. 36, 2634 (1962)
- (25) A. CABANA, G.B. SAVITSKY et D.F. HORNIG,
J. Chem. Phys. 39, 2942 (1963).

- (26) G.E. EWING,
J. Chem. Phys. 40, 179 (1964).

- (27) R.G. GORDON,
J. Chem. Phys. 43, 1307 (1965).

- (28) A. CABANA, R. BARDOUX et A. CHAMBERLAND,
Can. J. Chem. 47, 2915 (1969).

- (29) R. SAVOIE et R.P. FOURNIER,
Chem. Phys. Letters, 7, 1 (1970).

- (30) A. ANDERSON et R. SAVOIE,
J. Chem. Phys. 43, 3468 (1965).

- (31) H. STILLER et S. HAUTECLER,
Z. Physik. 166, 393 (1962).

- (32) H. STILLER et S. HAUTECLER,
Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and liquids.A.I.E.A. Vienne, vol II,
281 (1963).

- (33) S. HAUTECLER et H. STILLER,
Inelastic Scattering of Neutrons in solids and Liquids.A.I.E.A. Vienne, vol I
423, (1963).

- (34) W.L. WHITEMORE,
Nucl. Sci. Eng. 18, 182 (1964).

- (35) Y.D. HARKER et R.M. BRUGGER,
J. Chem. Phys. 42, 275 (1965).

- (36) B. DORNER et H. STILLER,
Inelastic Scattering of Neutrons. A.I.E.A. Vienne, Vol II, 291 (1965).
- (37) Z. ROGALSKA,
Acta Phys. Polon. 27, 581 (1965).
- (38) K. OTNES,
Bull. Am. Phys. Soc. 10, 42 (1962).
- (39) G.W. GRIFFING,
J. Chem. Phys. 43, 3328 (1965).
- (40) G. KOSALY et G. SOLT,
Physica 32, 1571 (1966).
- (41) Y.D. HARKER et R.M. BRUGGER,
J. Chem. Phys. 46, 2201 (1967).
- (42) V.F. SEARS,
Can. J. Phys. 45, 237 (1967).
- (43) B.A. DESANNACHARYA et G. VENKATARAMAN,
Phys. Rev. 156, 196 (1967).
- (44) G. SOLT,
Physica 37, 253 (1967).
- (45) A. BAJOREK, I. NATKANIEC, K. PARLINSKI, M. SUDNIK-HRYNKIEWICZ,
J.A. JANIK, J.M. JANIK, K. OTNES, E. TUNKELO,
Physica, 41, 397 (1969).
- (46) J.A. JANIK, K. OTNES, G. SOLT, G. KOSALY,
Disc. Farad. Soc. 48, 87 (1969).

- (47) A. TIITA et E. TUNKELO,
Physica 54, 393 (1971).
- (48) M. BLOOM et H.S. SANDHU,
Can. J. Phys. 40, 289 (1962).
- (49) G.A. DE WIT et M. BLOOM,
Can. J. Phys. 47, 1195 (1969).
- (50) L.A.K. STAVELEY,
J. Phys. Chem. Solids 18, 46 (1961).
- (51) J.H. COLWELL, E.K. GILL et J.A. MORRISON,
J. Chem. Phys. 39, 635 (1963).
- (52) J.H. COLWELL, E.K. GILL et J.A. MORRISON,
J. Chem. Phys. 42, 3144 (1965).
- (53) R.M. BANSAL, L.S. KOTHARY et S.P. TEWARI, Phys. Letters 33A,
209 (1970).
- (54) D. SMITH,
Chem. Phys. Letters 10, 174 (1971).
- (55) J. BIGELEISEN, C.B. CRAGG et M. JEEVANANDAM,
J. Chem. Phys. 47, 4335 (1967).
- (56) J.W. STEWART,
J. Phys. Chem. Solids 12, 122, 1959.
- (57) P.A. BEZUGLYI, N.G. BURMA et R. Kh. MINYAFAEV,
Sov. Phys. Solid State 8, 596 (1996).

- (58) V.G. MANZHELII, A.M. TOLKACHEV et V.G. GAVRILKO,
J. Phys. Chem. Solids 30, 2759 (1969).
- (59) S.C. GREER et L. MEYER,
Z. Angew. Phys. 27, 198 (1969).
- (60) V.G. MANZHELII et A.M. TOLKACHEV,
Soviet Physics - Solid State 5, 2506 (1964).
- (61) A.F. GRIGOR et W.A. STEELE,
J. Chem. Phys. 48, 1038 (1968).
- (62) W.A. STEELE,
J. Chem. Phys. 50, 562 (1969) ; voir aussi J. BIGELEISEN et M. WOLFSBERG,
ibid, 50, 561 (1969).
- (63) A. FRANK et K. CLUSIUS,
Z. Physik. Chem. B36, 291 (1937).
- (64) W.F. GIAUQUE, R.W. BLUE et R. OVERSTREET,
Phys. Rev. 38, 196 (1931).
- (65) T. NAGAMIYA,
Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 6, 702 (1951).
- (66) P. MAURICE,
Thèse CNAM, Paris, 1970.
- (67) F.H. FRAYER et G.E. EWING,
J. Chem. Phys. 46, 1994 (1967), 48, 781 (1968).
- (68) J.H. DYMOND et E.B. SMITH,
The Virial Coefficients of Gases, Clarendon Press, Oxford, 1969.

- (69) Selected Values of Properties of Hydrocarbons, A.P.I. Research, Project 44 (1952).
- (70) Properties of Materials at Low Temperature (Phase I). A compendium, Pergamon Press (1961).

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - CHOIX DES ADSORBANTS

Nos résultats sont constitués d'un ensemble de réseaux d'isothermes d'adsorption sur différents adsorbants à structure lamellaire, la face de clivage étant toujours constituée d'un arrangement compact d'ions halogènes (voir chapitre III). Parmi les adsorbants qui peuvent présenter une surface suffisamment uniforme, nous avons étudié FeCl_2 , CdCl_2 , NiBr_2 , CdBr_2 , CoI_2 , FeI_2 , CdI_2 , CaI_2 et PbI_2 .

Pour chacun de ces composés, nous avons déterminé des isothermes d'adsorption en première couche (Fig. 1 à 11) de part et d'autre de l'isotherme critique, l'un des buts importants de cette étude étant la détermination des températures critiques de condensation bidimensionnelle. L'adsorption du méthane sur NiCl_2 , également en première couche, a été en outre étudié par LARHER (1) et nous joindrons le plus souvent ce résultat aux nôtres. Au delà de la première couche, le nombre de réseaux d'isothermes déterminés est plus faible en raison de l'excellente homogénéité des surfaces adsorbantes exigée ; pratiquement seul parmi les composés que nous avons cités, FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 et PbI_2 présentaient les qualités requises. Sur ces quatre adsorbants, nous avons déterminé des réseaux d'isothermes complètes, c'est à dire jusqu'au voisinage de la pression de saturation. Ils révèlent trois ou quatre marches successives (Fig. 12 à 15).

Nous comparerons fréquemment nos résultats concernant le méthane à ceux obtenus par LARHER (1) avec les gaz rares adsorbés sur des composés semblables.

Le méthane cristallise dans le système cubique à faces centrées, et sa face la plus dense présente la même structure que celle des surfaces adsorbantes utilisées, c'est à dire un arrangement compact de molécules, chacune occupant le sommet d'un triangle équilatéral. Le côté de ce triangle, mesuré par diffraction de rayons X (2) vaut $d = 4,27 \text{ \AA}$. Pour des raisons de simplicité, il y a intérêt à priori à choisir des adsorbants de paramètre cristallin a voisin de d . Parmi les composés à structure lamellaire, les halogénures offrent cette possibilité, et ceci est une des raisons de leur choix. Dans le tableau 1 on peut trouver les valeurs de a pour les adsorbants étudiés, ainsi que la valeur de "l'incompatibilité dimensionnelle" i définie de la manière suivante :

$$i = \frac{a - d}{d}$$

Le cas $i = 0$ correspond à l'identité géométrique des réseaux cristallins superficiels de l'adsorbat et de l'adsorbant et donc à une parfaite "compatibilité", terme que nous

Adsorbant	$a \text{ (3)}$ Å	$d \text{ (2)}$ Å	$i = \frac{a - d}{d}$ %
NiCl ₂	3,543	4,27 pour CH ₄	- 17,0
FeCl ₂	3,579		- 16,2
CdCl ₂	3,844		- 10,0
NiBr ₂	3,708		- 13,2
CdBr ₂	3,985		- 6,7
CoI ₂	3,96		- 7,3
FeI ₂	4,04		- 5,4
CdI ₂	4,24		- 0,7
CaI ₂	4,48		+ 4,9
PbI ₂	4,555		+ 6,6

TABLEAU V.1

Paramètres cristallins a des adsorbants et incompatibilités dimensionnelles i avec le méthane

emploierons fréquemment.

Nous avons été limité du côté des incompatibilités positives par l'inexistence d'halogénure à structure lamellaire de paramètre a supérieur à celui de PbI₂. On aurait pu tourner la difficulté en adsorbant de l'argon, au paramètre d plus petit que celui du méthane, mais on se trouve alors contraint d'opérer dans un domaine de température auquel notre cryostat ne nous donne que partiellement accès.

II - DONNEES EXPERIMENTALES

Dans ce paragraphe, nous avons réuni la plus grande partie de nos résultats expérimentaux, présentée sous la forme de quinze réseaux d'isothermes et des données numériques qui leur correspondent.

Les graphiques sont classés en considérant la nature de l'ion adsorbant superficiel, dans l'ordre chlorures, bromures, iodures et par ordre de paramètre cristallin (a) croissant dans chaque famille d'halogénure, c'est à dire successivement :

FeCl₂
CdCl₂
NiBr₂
CdBr₂
CoI₂
FeI₂
CdI₂
CaI₂
PbI₂

d'abord pour les premières couches, puis, le cas échéant, pour les isothermes complètes.

A l'exception des deux réseaux d'isothermes en première couche de FeCl₂ (Fig. 1) et CdBr₂ (Fig. 4), tous les graphiques, dont le format initial avant réduction était de 42 x 54 cm, ont été tracés à l'aide d'un traceur BENSON de 1/10 mm de pas.

Dans les tableaux sont données les pressions de transition déduites des isothermes expérimentales. Certaines d'entre elles ne figurent pas sur les graphiques car elles ont été déterminées sur des échantillons différents. Les pressions mesurées ont été corrigées pour l'effusion thermique par la méthode de TAKAISHI et SENSUI (13). La correction est tout à fait négligeable quand les pressions mesurées dépassent 200 N/m² (1,5 torr) ce qui est le cas des pressions déterminées au manomètre à huile.

Pour les températures supérieures aux températures critiques, les pressions qui figurent dans les tableaux correspondent au point d'inflexion des isothermes, à une densité voisine de la densité critique.

A partir des pressions de transition corrigées, les coefficients A et B de la droite d'équation $\log p^{(n)} = \frac{A}{T} + B$ ont été déterminés par la méthode des moindres carrés. Les calculs ont été menés à l'aide d'un ordinateur IBM 360-91. La valeur des coefficients A et B est celle des termes énergétique $\frac{h^{(g)} - u^{(n)}}{R}$ et entropique $\frac{\sigma - s^{(n)}}{R}$ à la température $\langle T \rangle$ de nos expériences, $\langle T \rangle$ étant défini à partir de la relation.

$$\frac{1}{\langle T \rangle} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}$$

Si l'on compare les pressions expérimentales corrigées aux pressions calculées, déduites de la droite de régression, on constate que les écarts sont souvent inférieurs à 1/300. Les points expérimentaux sur le graphique $\log p^{(n)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont donc bien alignés et l'on peut, dans un domaine étroit de température, confondre la courbe avec sa tangente au point d'abscisse moyenne.

Les termes énergétiques $u^{(\infty)} - u^{(n)}$ et entropiques $s^{(n)} - s^{(\infty)}$ sont calculés à partir des coefficients A et B de la droite de régression en leur retranchant les termes $h^{(g)} - u^{(\infty)}$ et $\sigma - s^{(\infty)}$ respectivement, ces derniers termes étant déduits des données spectroscopiques et calorimétriques (voir chapitre IV et, pour $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ les tableaux IV.4 et 5).

Notons que nous avons calculé σ au chapitre IV avec p exprimé en torr.

Si l'on exprime p en N/m^2 , il vient :

$$\sigma = 22,02 + 18,30 \log T$$

$$\begin{aligned} \text{En effet } \sigma_{N/m^2} &= \sigma_{\text{torr}} + R \ln 133,3 \\ &= \sigma_{\text{torr}} + 9,72 \end{aligned}$$

Figure V.1

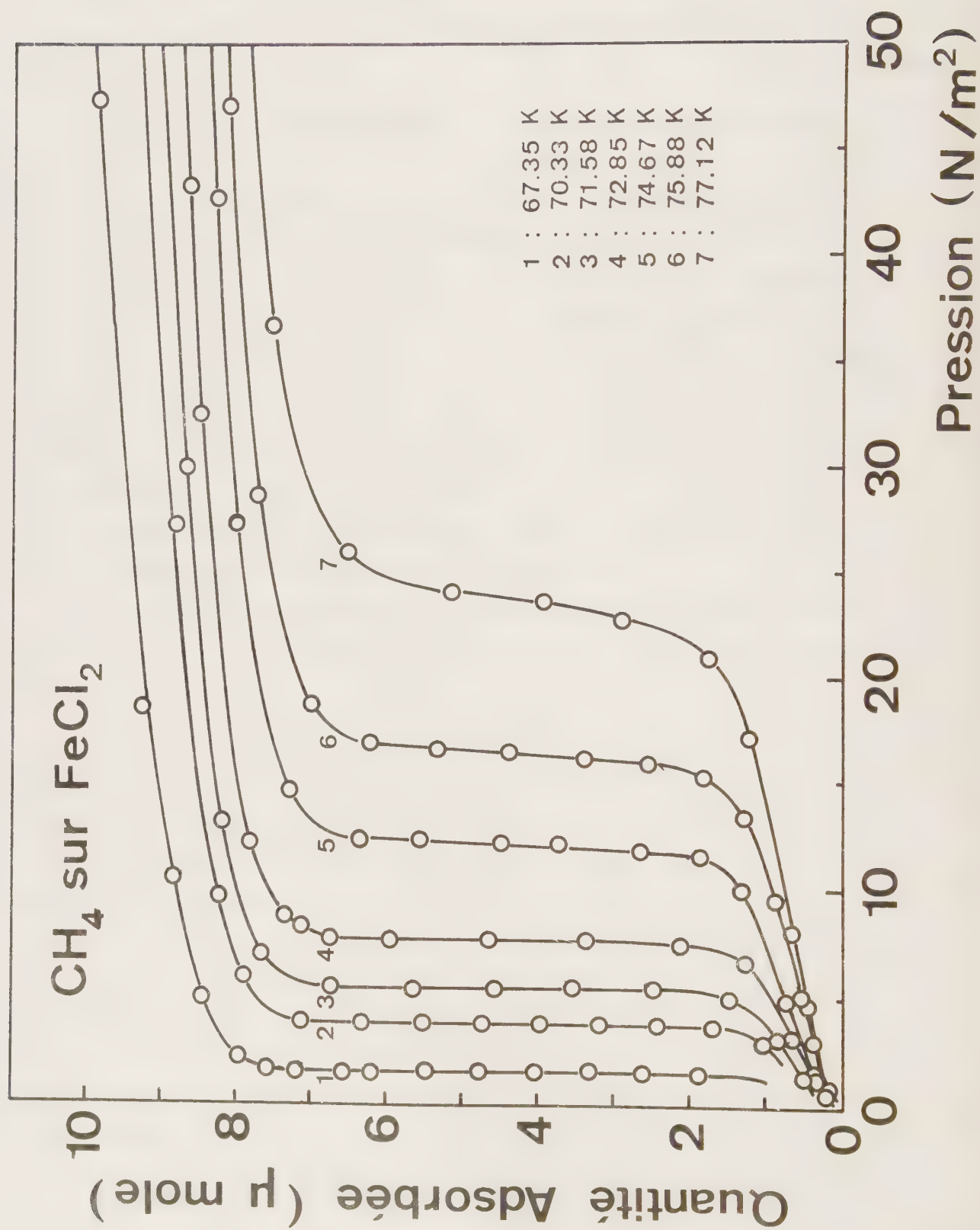


TABLEAU V.2
 CH_4 sur FeCl_2 $n = 1$
 Appareil à jauge de McLeod

	T (K)	P (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	$\log p$ (N/m ²)		P (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 70,5 \text{ K}$	67,35	2,09	1,52	148,48	0,1825	0,1825	1,52
	70,33	4,49	3,77	142,19	0,5757	0,5757	3,77
	71,58	6,11	5,39	139,70	0,7315	0,7314	5,39
	72,85	8,33	7,64	137,27	0,8831	0,8831	7,64
$T_{2c} = 73,2 \text{ K}$ $T > T_{2c}$	74,67	12,70	12,10	133,92	1,0829	inutilisé	
	75,88	16,83	16,32	131,79	1,2127	"	
	77,12	24,12	23,71	129,67	1,3749	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(1)} = -\frac{624,9}{T} + 9,460$$

$$\begin{aligned} \text{Ecart-types : } \sigma(624,9) &= 0,05 \\ \sigma(9,460) &= 0,0008 \end{aligned}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 501 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 27,9 \%$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 1,32 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 11,8 \%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 1,39 \%$$

Figure V.2

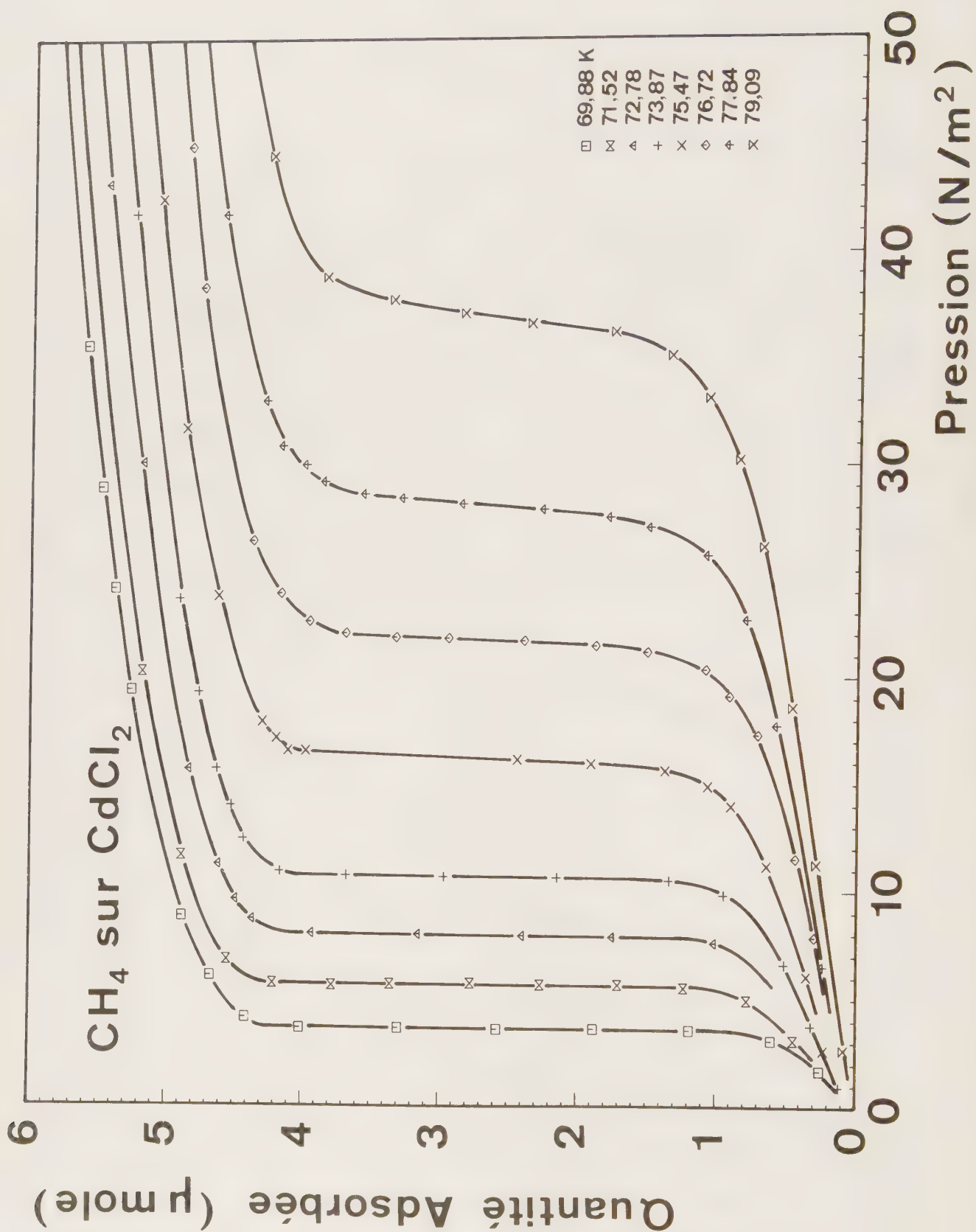


TABLEAU V.3

CH_4 sur CdCl_2 $n = 1$

Appareil à jauge de McLeod

	T (K)	P (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	$\log p$ (N/m ²)		P (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 72,0 \text{ K}$	69,88	4,33	3,62	143,11	0,5582	0,5568	3,60
	71,53	6,42	5,70	139,81	0,7555	0,7572	5,72
	72,78	8,67	7,99	137,39	0,9026	0,9042	8,02
	73,87	11,31	10,69	135,37	1,0288	1,0269	10,64
$T_{2c} = 74,7 \text{ K}$ $T > T_{2c}$	75,47	16,71	16,19	132,50	1,2093	inutilisé	
	76,72	22,28	21,85	130,34	1,3394	"	
	77,84	28,45	28,09	128,47	1,4486	"	
	79,09	36,20	36,90	126,44	1,5670	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(1)} = - \frac{607,3}{T} + 9,249$$

$$\begin{aligned} \text{Ecart-types : } \sigma(607,3) &= 4,1 \\ \sigma(9,249) &= 0,057 \end{aligned}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 423 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 23,7 \%$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 2,28 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 20\%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 1,59\%$$

Figure V.3

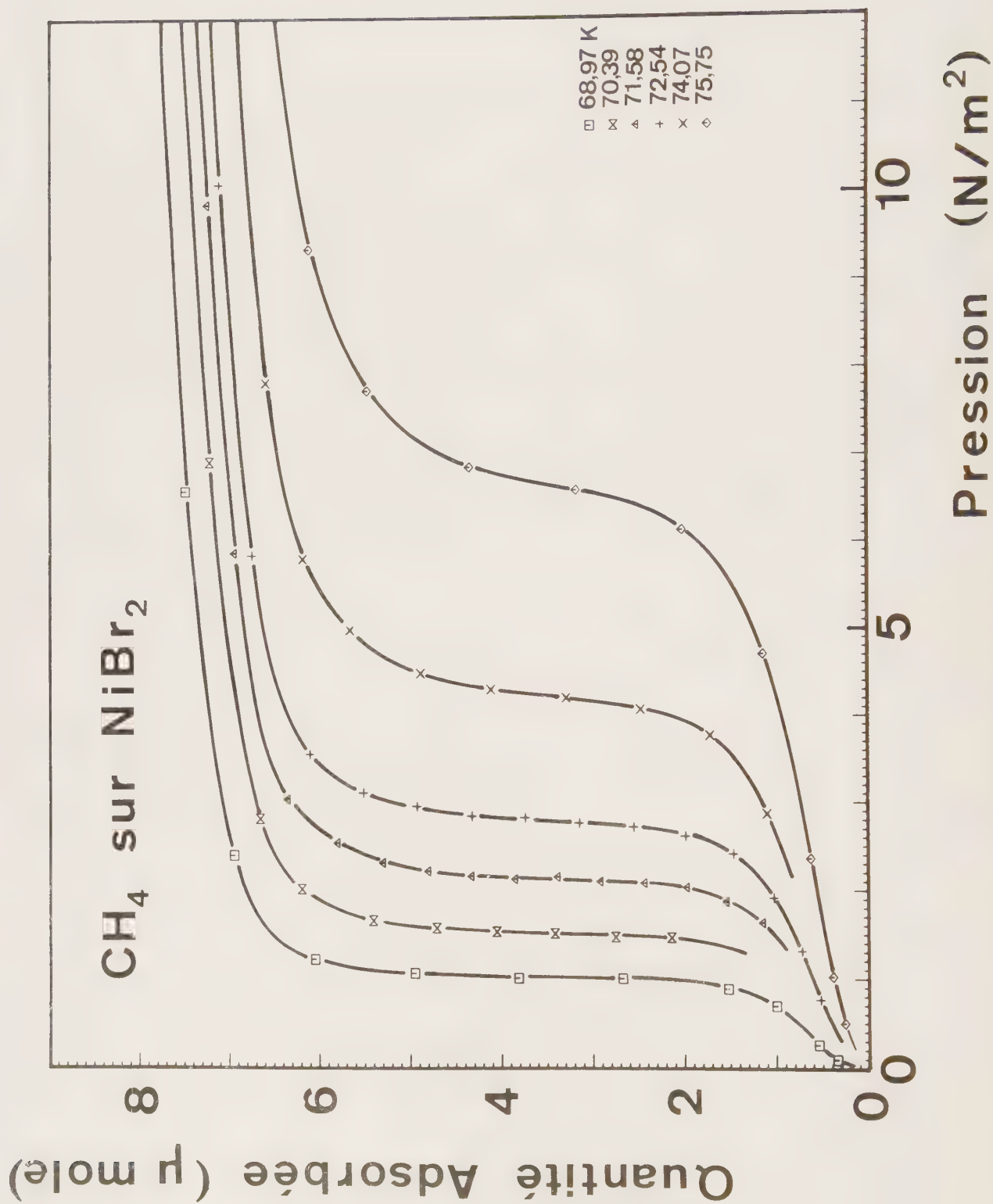


TABLEAU V.4

CH_4 sur NiBr_2 $n = 1$

Appareil à jauge de McLeod

	T (K)	p (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	$\log p$ (N/m ²)		p (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 70,8 \text{ K}$	68,97	1,46	1,001	144,99	0,0031	0,0021	1,005
	70,39	2,09	1,53	142,07	0,1841	0,1857	1,53
	71,58	2,77	2,14	139,70	0,3340	0,3342	2,16
	72,54	3,50	2,82	137,86	0,4509	0,4500	2,82
$T_{2c} = 73,1 \text{ K}$ $T > T_{2c}$	74,07	5,01	4,29	135,01	0,6329	inutilisé	
	75,75	7,42	6,73	132,01	0,8278	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(1)} = -\frac{627,6}{T} + 9,103$$

$$\begin{aligned} \text{Ecart-types : } \sigma(627,6) &= 2,6 \\ \sigma(9,103) &= 0,037 \end{aligned}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 514 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 28,6 \%$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 2,97 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 26,4 \%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 0,57 \%$$

Figure V.4

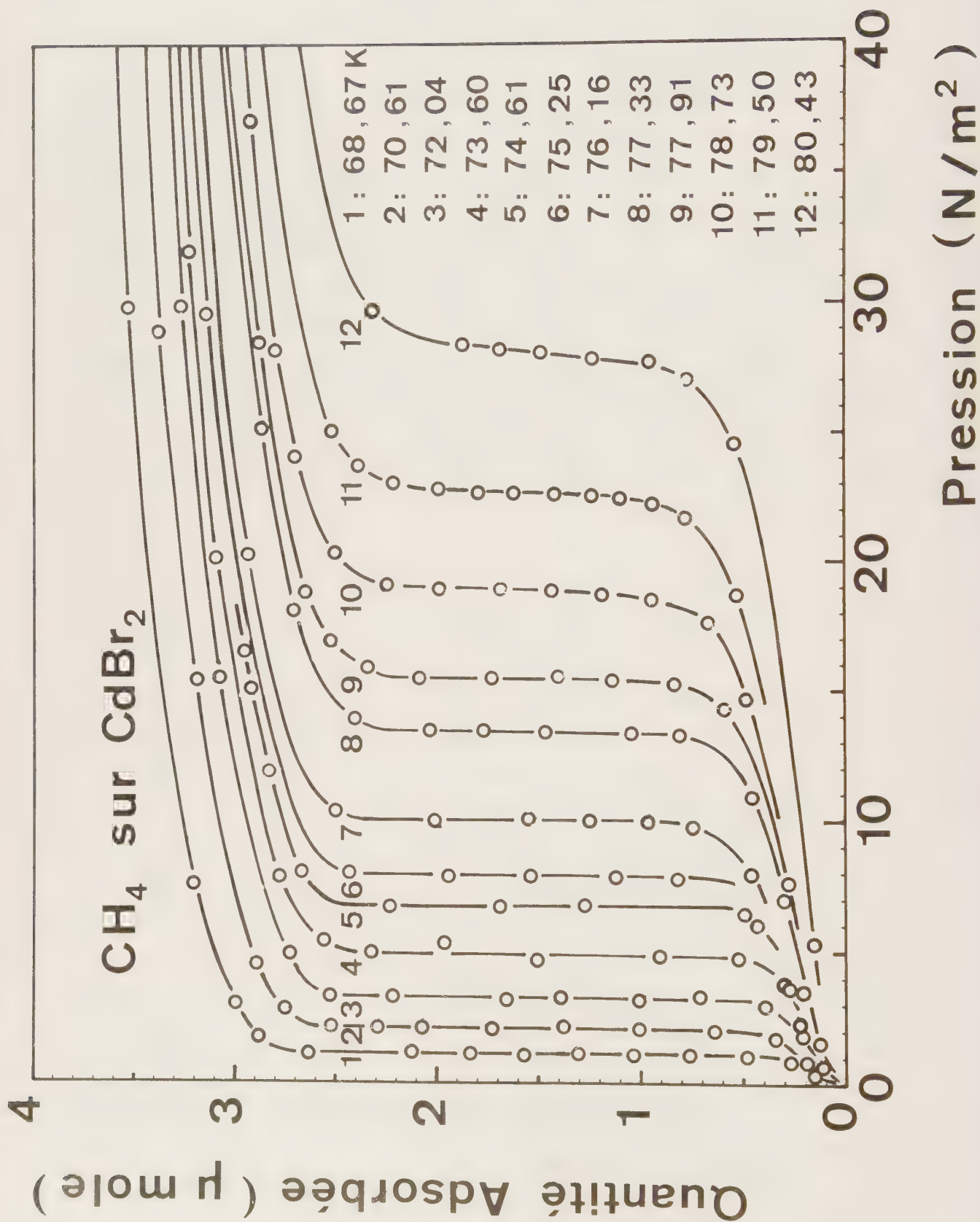


TABLEAU V.5

CH₄ sur CdBr₂ n = 1

Appareil à jauge de McLeod

	T (K)	P (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	log P (N/cm)		P (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expéri- mental	calculé	
	68,67	1,64	1,14	145,59	0,0580	inutilisé	
	70,61	2,73	2,10	141,63	0,3222	"	
<T> = 75,4K	72,04	3,92	3,23	138,81	0,5088	0,5098	3,23
	73,81	6,06	5,34	135,48	0,7275	0,7269	5,33
	75,25	8,56	7,88	132,89	0,8966	0,8959	7,87
	76,16	10,65	10,02	131,31	1,0008	0,9996	9,99
	77,33	14,01	13,45	129,31	1,1287	1,1292	13,46
	77,91	16,04	15,52	128,35	1,1909	1,1918	15,55
T _{2c} = 78,2 K T > T _{2c}	78,73	19,42	18,95	127,02	1,2776	inutilisé	
	79,50	23,13	22,72	125,79	1,3564	"	
	80,43	28,50	28,14	124,33	1,4493	"	

N.B. Il n'a pas été tenu compte, dans les calculs, des isothermes à 68,67 ; 70,61 ; 73,60 et 74,61 K, imprécises. Une isotherme à 73,81 K, déterminée avec un échantillon différent, a par contre été introduite.

(1)
$$\log p_{\text{N/m}^2} = -\frac{652,3}{T} + 9,565$$

Ecart-types : $\sigma(652,3) = 1,2$
 $\sigma(9,565) = 0,016$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 634 \text{ cal.mol}^{-1} \qquad \frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{u^{(\infty)}} = 36,2 \%$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 0,80 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} \qquad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 6,8\%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 0,97\%$$

Figure V.5

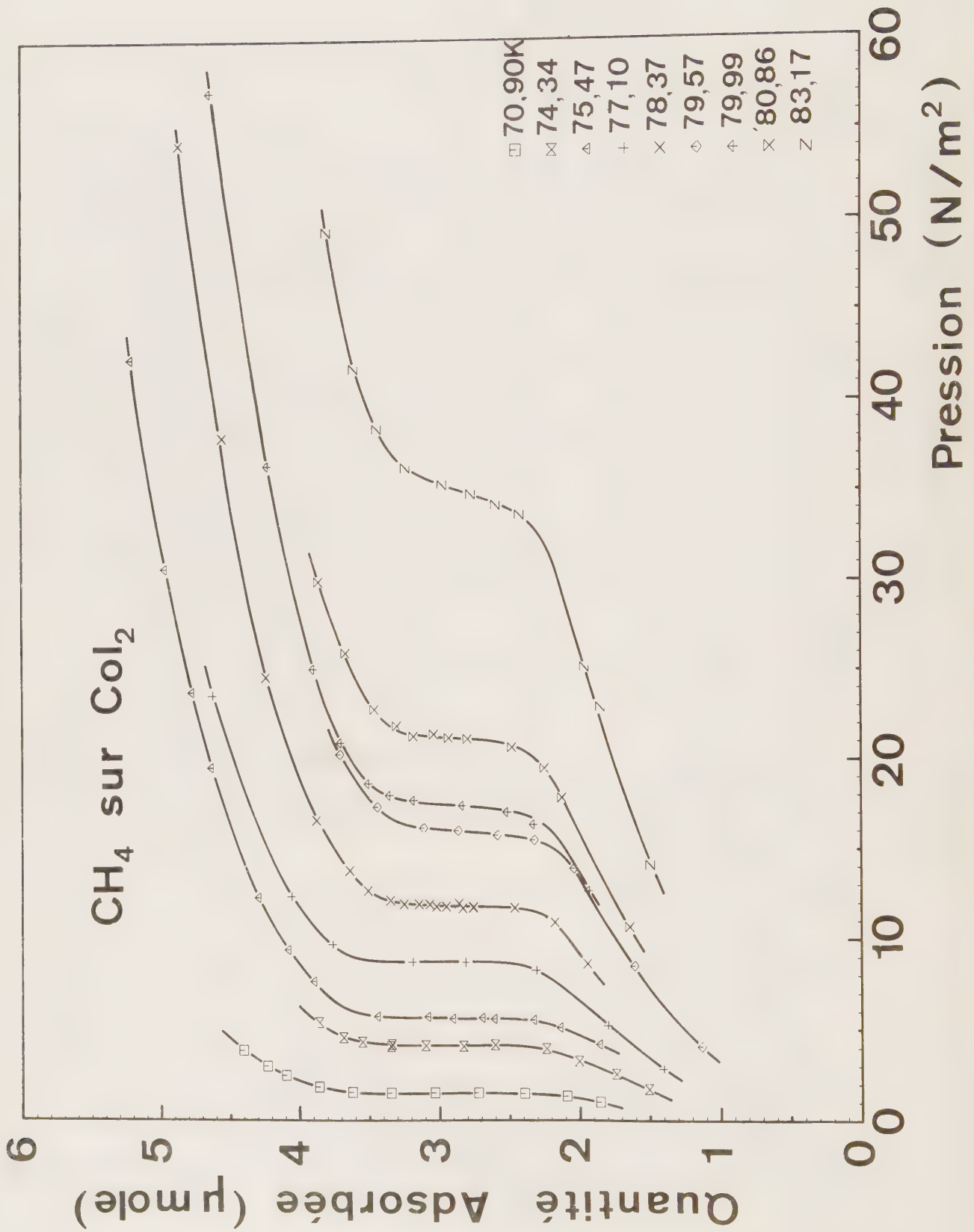


TABLEAU V.6

CH_4 sur CoI_2 $n = 1$

Appareil à jauge de McLeod

	T (K)	P (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	$\log p$ (N/m ²)		P (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 74,4 \text{ K}$	70,90	2,085	1,534	141,07	0,1859	0,1847	1,530
	74,34	4,834	4,146	134,51	0,6176	0,6212	4,180
	75,47	6,374	5,694	132,51	0,7554	0,7543	5,679
	77,10	9,389	8,772	129,69	0,9431	0,9419	8,748
$T_{2c} = 77,7 \text{ K}$	78,37	12,43	11,89	127,59	1,0752	inutilisé	
$T > T_{2c}$	79,57	16,47	16,02	125,67	1,2047	"	
	79,99	17,92	17,50	125,02	1,2430	"	
	80,86	21,61	21,26	123,67	1,3275	"	
	83,17	35,26	35,09	120,24	1,5452	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(1)} = - \frac{665,4}{T} + 9,572$$

Ecart-types : $\sigma(665,4) = 3,5$
 $\sigma(9,572) = 0,047$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 692 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 39,3 \%$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 0,78 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 6,7 \%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 0,57 \%$$

Figure V.6

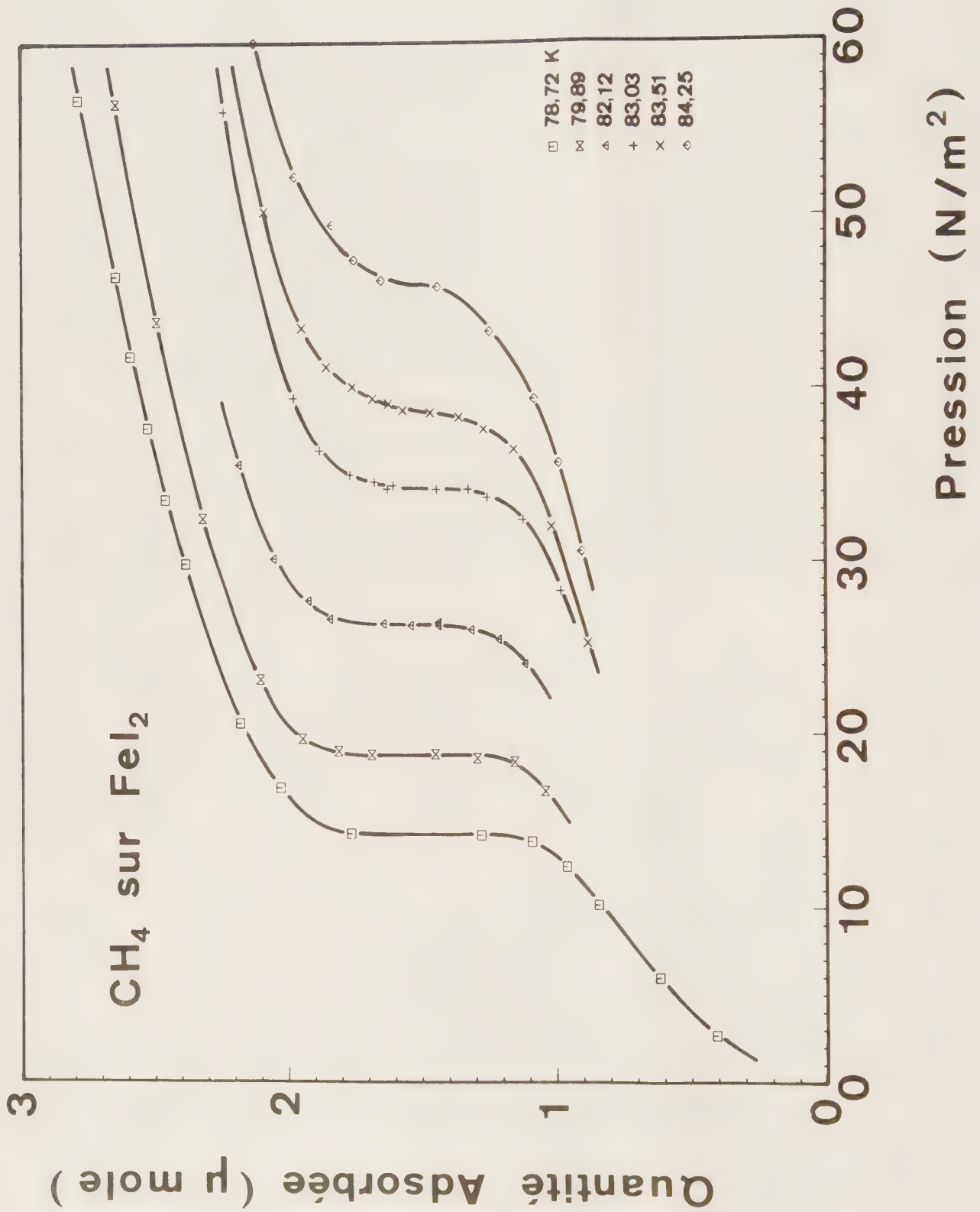


TABLEAU V.7

CH₄ sur FeI₂ n = 1

Appareil à jauge de McLeod

Le non alignement des points expérimentaux sur le graphique $\frac{1}{T}$, $\log p$ probablement dû au manque d'uniformité de la surface, ne nous a pas permis de déterminer les coefficients de la droite de régression. Nous pouvons seulement donner une valeur de la pression relative :

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 0,9\% \text{ à } \langle T \rangle = 82 \text{ K}$$

et de la température critique en première couche

$$T_{2c}^{(1)} = 83 \text{ K.}$$

Figure V.7

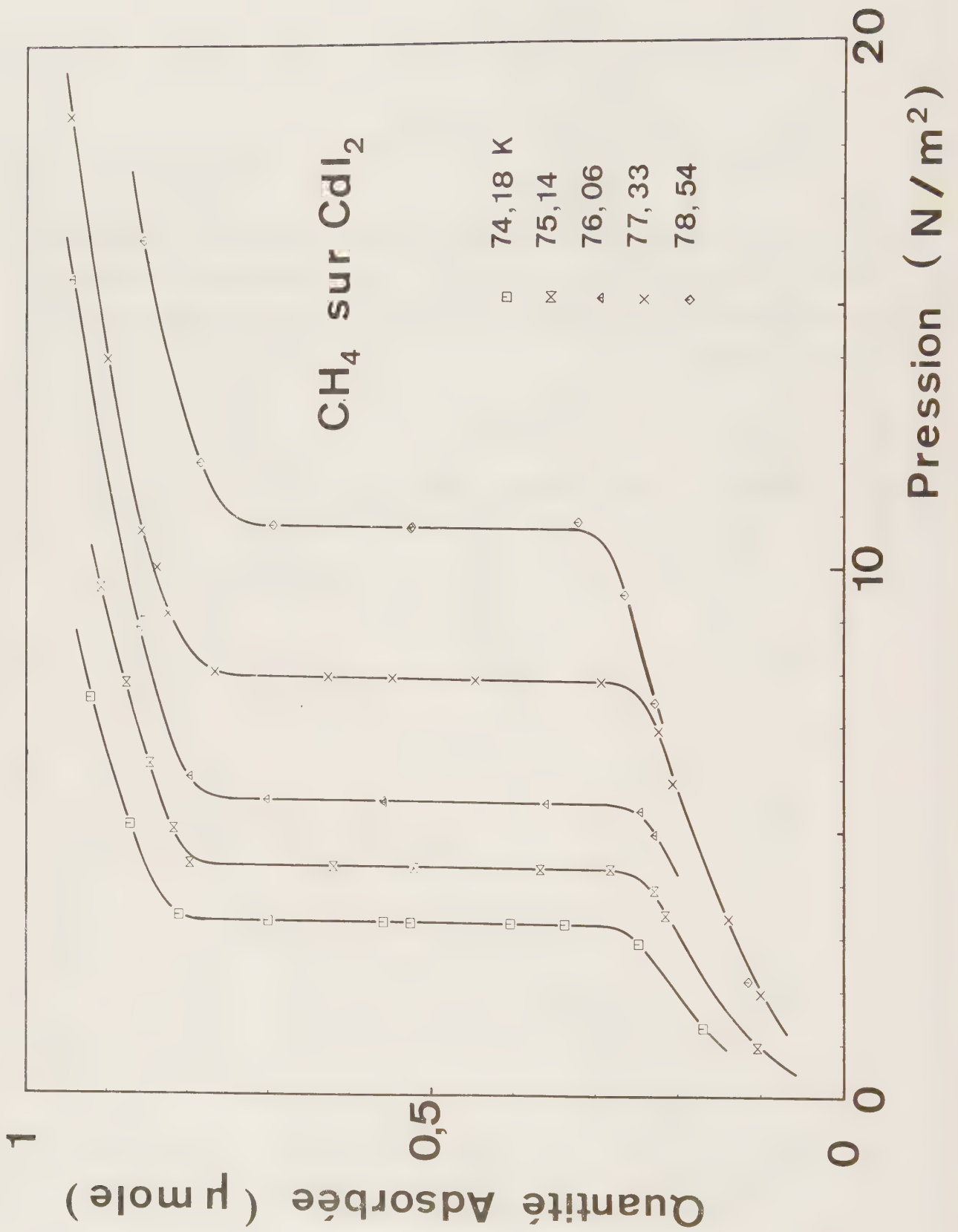


TABLEAU V.8

CH_4 sur CdI_2 $n = 1$

Appareil à jauge de McLeod
Domaine de température inférieur

	T (K)	p (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	$\log p$ (N/m ²)		p (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expéri- mental	calculé	
< T > = 76,2 K	74,18	3,971	3,302	134,81	0,5188	0,5190	3,304
	75,14	5,024	4,343	133,09	0,6378	0,6381	4,346
	76,06	6,288	5,615	131,48	0,7493	0,7497	5,619
	77,33	8,609	7,982	129,32	0,9021	0,8993	7,931
	78,54	11,43	10,87	127,32	1,0362	1,0379	10,91

$$\log p_{N/m^2}^{(1)} = -\frac{692,8}{T} + 9,859$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma(692,8) = 3,2$$

$$\sigma(9,859) = 0,041$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 819 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 46,9$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = -0,55 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = -4,6 \%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 0,59 \%$$

Figure V.8

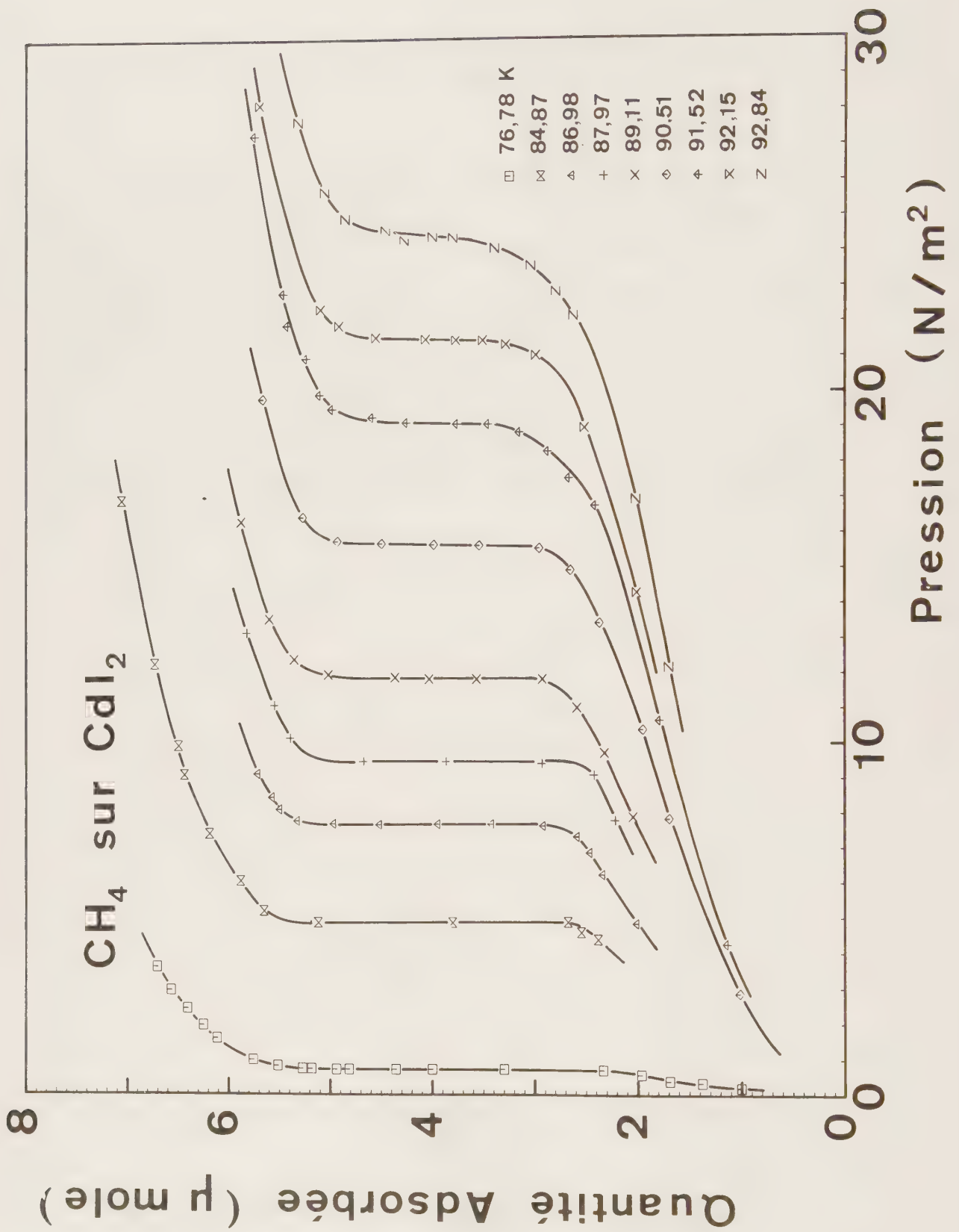


TABLEAU V.9

CH_4 sur Cdl_2 $n = 1$

Appareil à jauge de McLeod
Domaine de température supérieur

	T (K)	p (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	$\log p$ (N/m ²)		p (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expéri- mental	calculé	
	76,78	7,75	7,06	130,20	0,8487	inutilisé	
	84,87	48,86	48,63	117,83	1,6869	"	
< T > = 90,1 K	86,98	77,25	77,10	114,97	1,8869	1,8866	77,02
	87,97	95,17	95,04	113,68	1,9779	1,9762	94,67
	89,11	118,8	118,7	112,22	2,0744	2,0767	119,3
	90,51	157,2	157,1	110,48	2,1962	2,1977	157,7
	91,52	191,7	191,6	109,27	2,2824	2,2816	191,2
	92,15	215,7	215,6	108,51	2,3337	2,3343	215,9
$T_{2c}^{(1)} = 92,5\text{K}$	92,84	245,9	245,9	107,72	2,30908	2,3894	245,2

N.B : Exceptionnellement, le point déterminé à 92,84 K, bien aligné avec les précédents et peu éloigné du point critique, a été utilisé dans le calcul de la droite de régression.

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(1)} = -\frac{693,4}{T} + 9,859$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma(693,4) = 2,4$$

$$\sigma(9,859) = 0,028$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 850 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 52,9 \%$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = -0,91 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = -6,7 \%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 1,36\%$$

Figure V.9

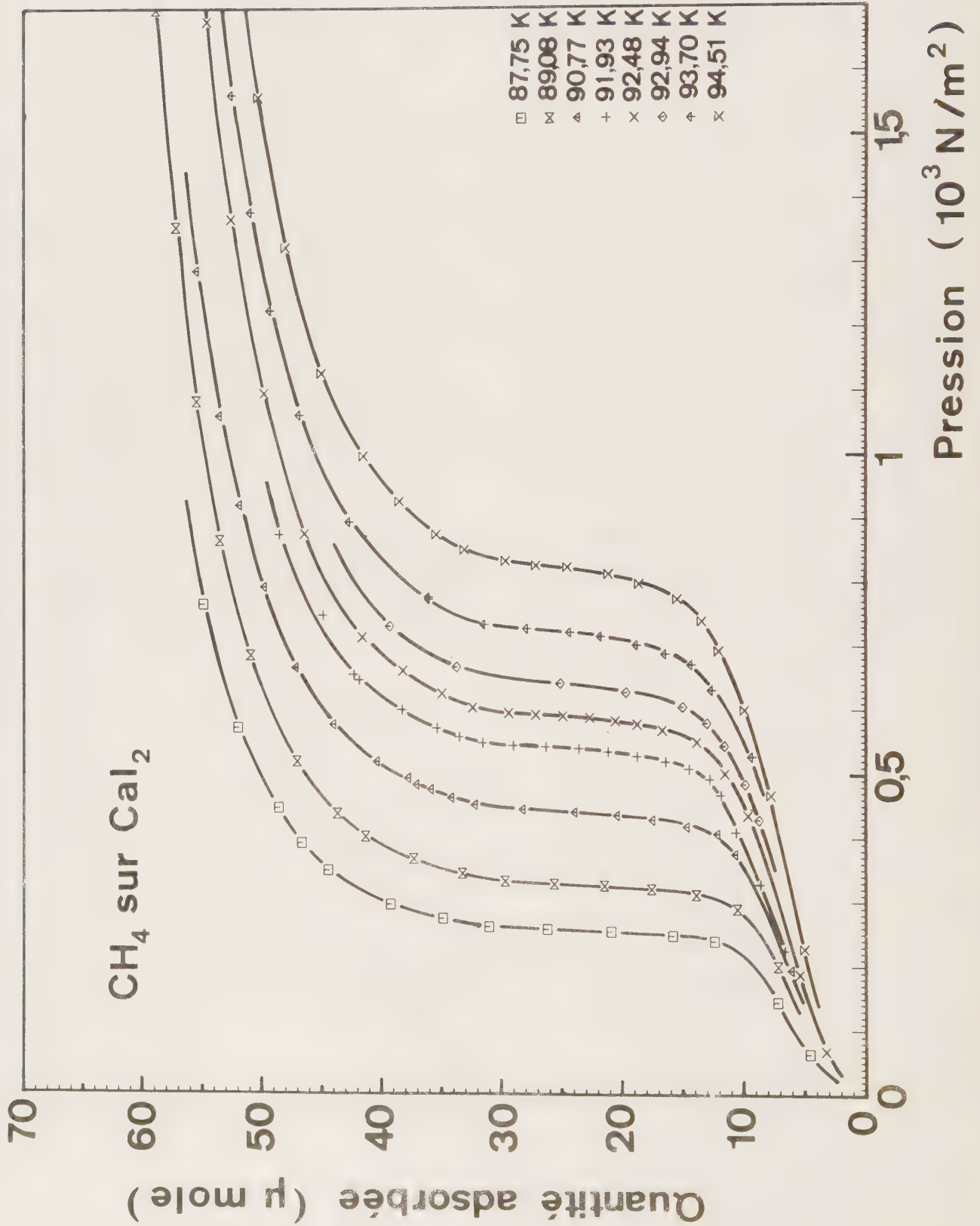


TABLEAU V. 10
 CH_4 sur CaI_2 $n = 1$
 Appareil à manomètre à huile

	T (K)	p (N/m ²) correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log p$ (N/m ²)		p (N/m ²) calculée
				expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 90,4 \text{ K}$	87,75	257,0	113,96	2,4100	2,4098	256,9
	89,08	327,7	112,26	2,5154	2,5158	327,9
	90,77	442,1	110,17	2,6461	2,6461	442,1
	91,93	542,2	108,78	2,7340	2,7327	540,4
	92,48	591,6	108,13	2,7720	2,7730	592,9
$T_{2c}^{(1)} = 92,7 \text{ K}$	92,94	641,8	107,60	2,8071	inutilisé	
$T > T_{2c}^{(1)}$	93,70	725,2	106,72	2,8605	"	
	94,51	826,0	105,81	2,9170	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(1)} = -\frac{623,1}{T} + 9,510$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma(623,1) = 2,0$$

$$\sigma(9,510) = 0,022$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 529 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 33,0 \%$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 0,68 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 5,0 \%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 3,7 \%$$

Figure V.10

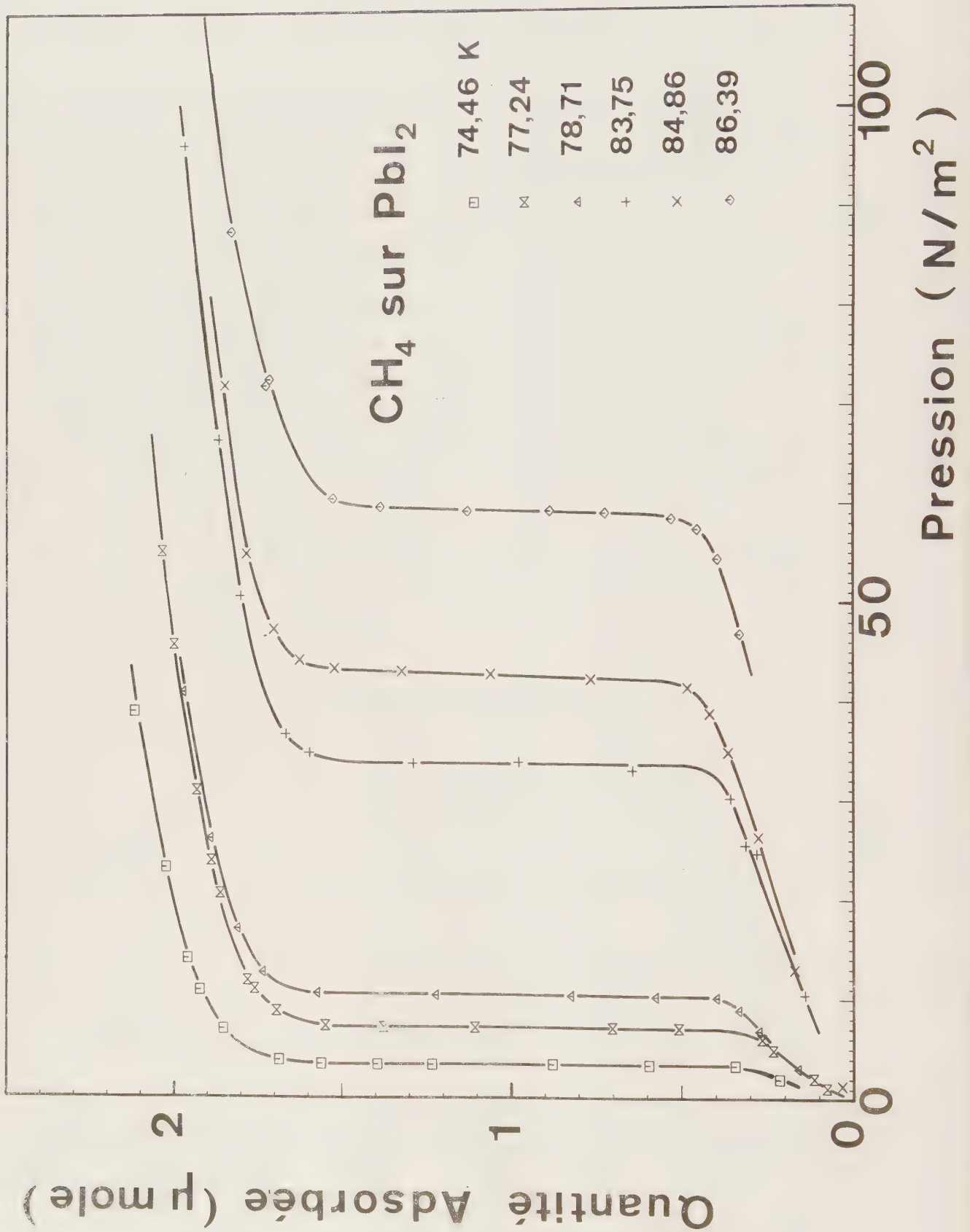


TABLEAU V.11
CH₄ sur Pbl₂ n = 1

Appareil à jauge de McLeod
Domaine de température inférieur

	T (K)	p (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	log p (N/m ²)		p (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expéri- mental	calculé	
T >= 75,8K	72,41	2,462	1,874	138,11	0,2728	0,2736	1,878
	74,46	4,077	3,402	134,29	0,5317	0,5300	3,389
	76,33	6,308	5,629	131,00	0,7504	0,7508	5,634
	77,24	7,789	7,137	129,46	0,8535	0,8542	7,148
	78,71	10,96	10,38	127,06	1,0162	1,0160	10,38

(1)
 $\log p_{N/m^2} = - \frac{671,2}{T} + 9,544$

Ecart-types : $\sigma (671,2) = 1,4$
 $\sigma (9,544) = 0,018$

$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 720 \text{ cal.mol}^{-1}$

$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 41,3 \%$

$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 0,88 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{ K}^{-1}$

$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 7,4 \%$

$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 0,53\%$

Figure V. 11

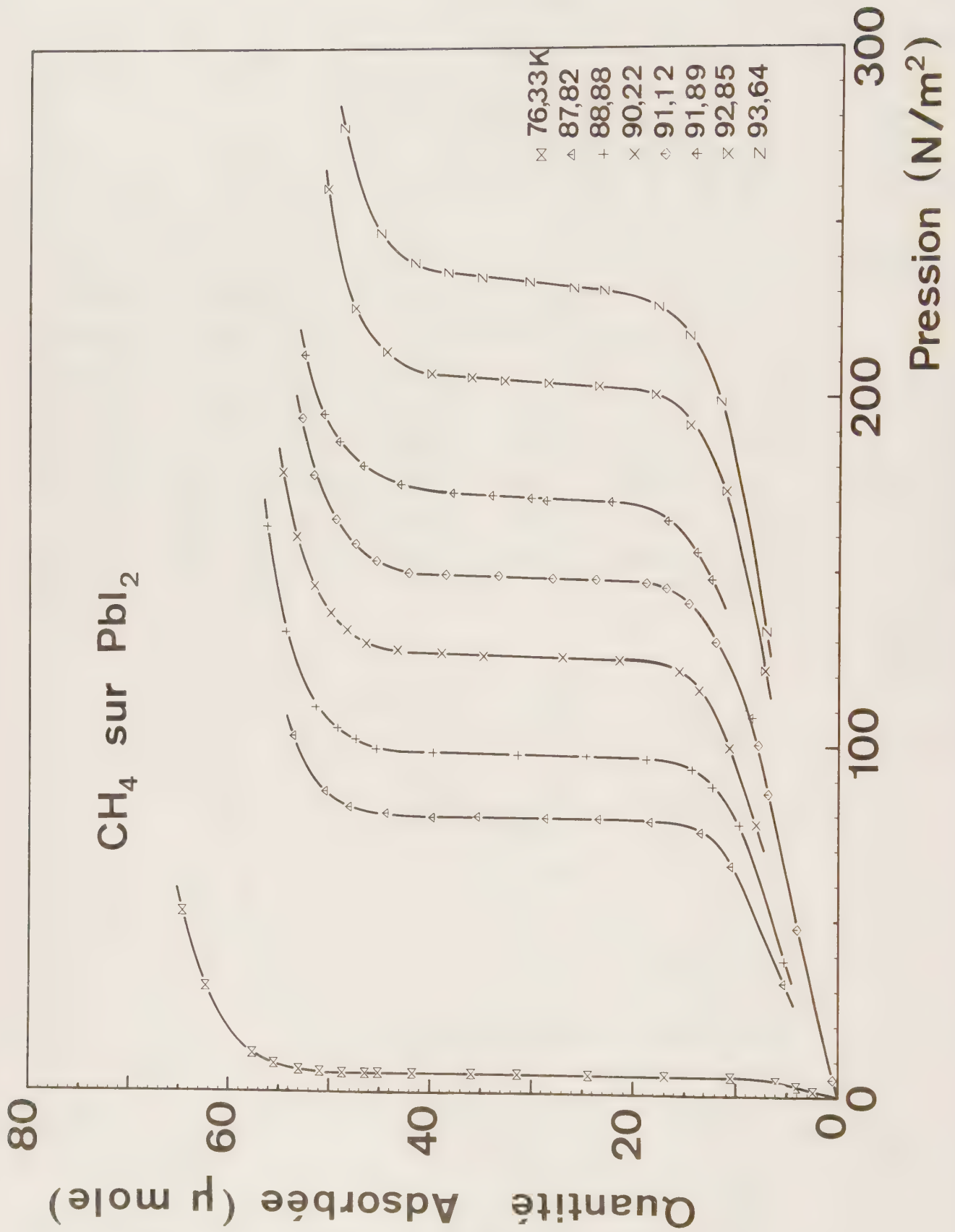


TABLEAU V.12

CH_4 sur PbI_2 $n = 1$

Appareil à jauge de McLeod
Domaine de température supérieur

	T (K)	P (N/m ²)		$\frac{10^4}{T}$	log p (N/m ²)		P (N/m ²) calculée
		mesurée	corrigée		expé- riental	calculé	
<T> = 87,5 K	83,75	34,03	33,76	119,40	1,5285	1,5300	33,89
	84,86	43,23	42,96	117,85	1,6332	1,6335	43,00
	86,39	59,84	59,65	115,76	1,7756	1,7737	59,39
	87,82	79,58	79,43	113,87	1,9000	1,8993	79,31
	88,88	97,98	97,86	112,52	1,9906	1,9892	97,55
	90,22	126,30	126,2	110,83	2,1011	2,1020	126,5
	91,12	149,20	149,1	109,74	2,1734	2,1747	149,5
$T_{2c}^{(1)} = 91,5 \text{ K}$	91,89	172,3	172,2	108,83	2,2361	inutilisé	
	92,85	205,5	205,5	107,68	2,3128	"	
$T > T_{2c}^{(1)}$	93,64	234,1	234,1	106,79	2,3696	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(1)} = -\frac{667,4}{T} + 9,498$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma(667,4) = 1,7$$

$$\sigma(9,498) = 0,020$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 726 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{u^{(\infty)}} = 44,5\%$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 0,81 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 6,1\%$$

$$\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}} = 1,02\%$$

Figure V.12

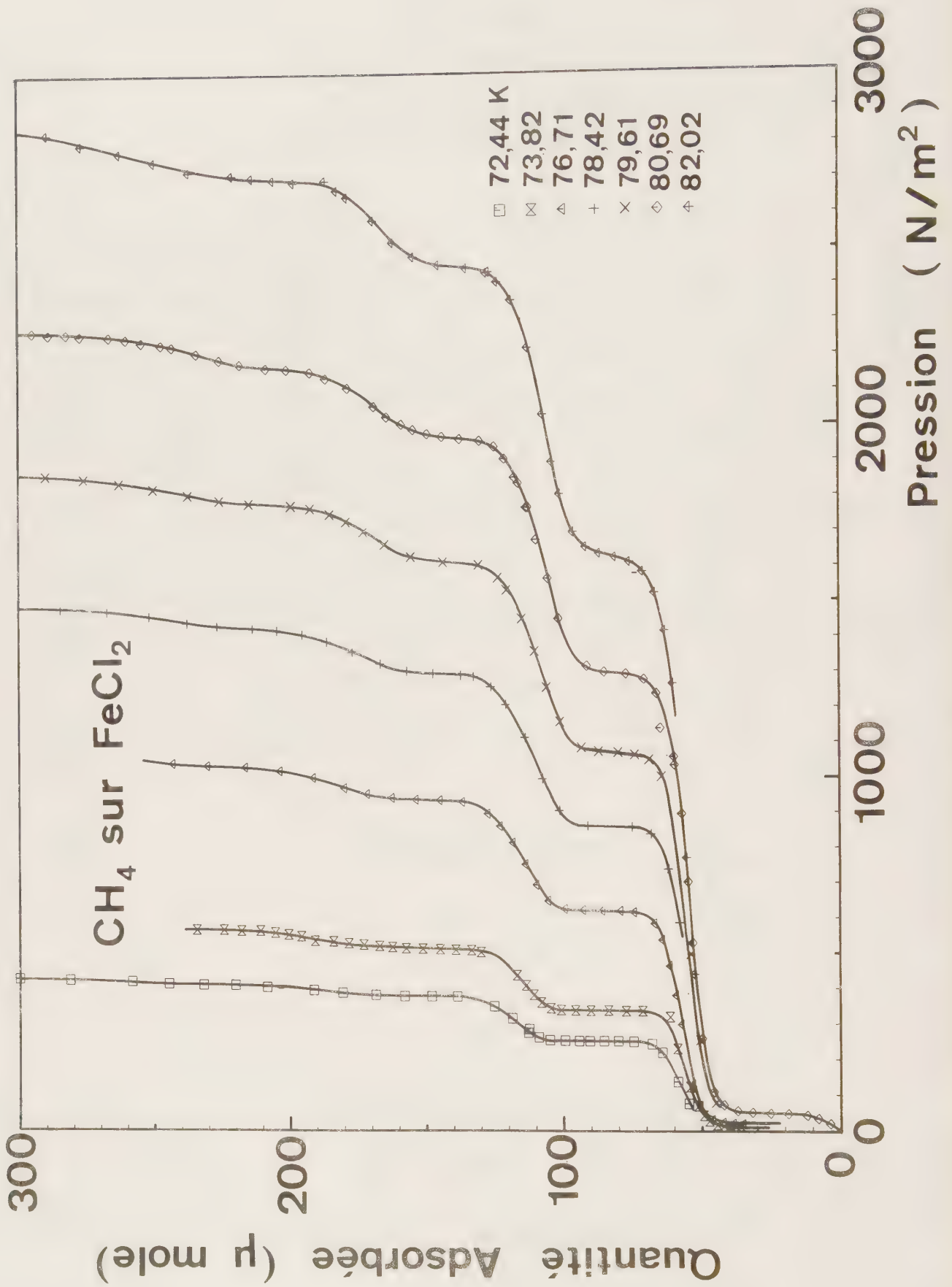


TABLEAU V.13

CH₄ sur FeCl₂ n = 2

Appareil à manomètre à huile

	T _(K)	P _(N/m²) correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	log p _(N/m²)		P _(N/m²) calculée
				expéri- mental	calculé	
<T> = 76,1 K	72,44	252,4	138,04	2,4021	2,4017	252,2
	73,82	338,8	135,47	2,5300	2,5317	340,2
	76,71	621,2	130,36	2,7932	2,7908	617,7
	78,42	861,4	127,52	2,9345	2,9345	860,0
	79,61	1071	125,62	3,0299	3,0310	1074
T _{2c} ⁽²⁾ = 80,2 K T > T _{2c} ⁽²⁾	80,69	1297	123,93	3,1130	inutilisé	
	82,02	1625	121,92	3,2110	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(2)} = -\frac{506,7}{T} + 9,396$$

Ecart-types : $\sigma(506,7) = 1,73$
 $\sigma(9,396) = 0,023$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = -32 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{u^{(\infty)}} = -1,8 \%$$

$$s^{(2)} - s^{(\infty)} = 1,56 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 13,1\%$$

$$\frac{p^{(2)}}{p^{(\infty)}} = 56,3 \%$$

TABLEAU V.13 suite
 CH_4 sur FeCl_2 $n = 3$
 Appareil à manomètre à huile

	$T(\text{K})$	$P(\text{N/m}^2)$ correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log p(\text{N/m}^2)$		$P(\text{N/m}^2)$ calculée
				expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 76,1 \text{ K}$	72,44	378,3	138,04	2,5779	2,5787	379,1
	73,82	511,9	135,47	2,7092	2,7094	512,2
	76,71	936,7	130,36	2,9715	2,9688	930,7
	78,42	1 297	127,52	3,1128	3,1127	1 296
	79,61	1 614	125,62	3,2078	3,2095	1 620
$T_{2c}^{(3)} = 80,2 \text{ K}$	80,69	1 964	123,93	3,2931	inutilisé	
$T > T_{2c}^{(3)}$	82,02	2 449	121,92	3,3889	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(3)} = -\frac{507,9}{T} + 9,589$$

$$\begin{aligned} \text{Ecart-types : } \sigma(507,9) &= 1,8 \\ \sigma(9,589) &= 0,024 \end{aligned}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(3)} = -27 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(3)}}{|u^{(3)}|} = -1,6 \%$$

$$s^{(3)} - s^{(\infty)} = 0,68 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(3)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 8,1 \%$$

$$\frac{p^{(3)}}{p^{(\infty)}} = 84,7 \%$$

TABLEAU V. 13 fin

CH₄ sur FeCl₂ n = 4

Appareil à manomètre à huile

	T (K)	p (N/m ²) correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	log p (N/m ²)		p (N/m ²) calculée
				expéri- mental	calculé	
<T> = 76,1 K	72,44	412,5	138,04	2,6154	2,6189	415,8
	73,82	565,7	135,47	2,7526	2,7503	562,7
	76,71	1 036	130,36	3,0152	3,0113	1 026
	78,42	1 438	127,52	3,1577	3,1561	1 436
	79,61	1 776	125,62	3,2494	3,2537	1 793
	80,69	2 163	123,93	3,3551	inutilisé	
	82,02	2 694	121,92	3,4305	"	

$$\log p_{N/m^2}^{(4)} = -\frac{510,9}{T} + 9,672$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma (510,9) = 4,0$$

$$\sigma (9,672) = 0,053$$

$$u^{(\infty)} - u^{(4)} = -14 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(4)}}{u^{(\infty)}} = -0,8 \%$$

$$s^{(4)} - s^{(\infty)} = 0,30 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(4)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 2,5 \%$$

$$\frac{p^{(4)}}{p^{(\infty)}} = 93,5\%$$

Figure V.13

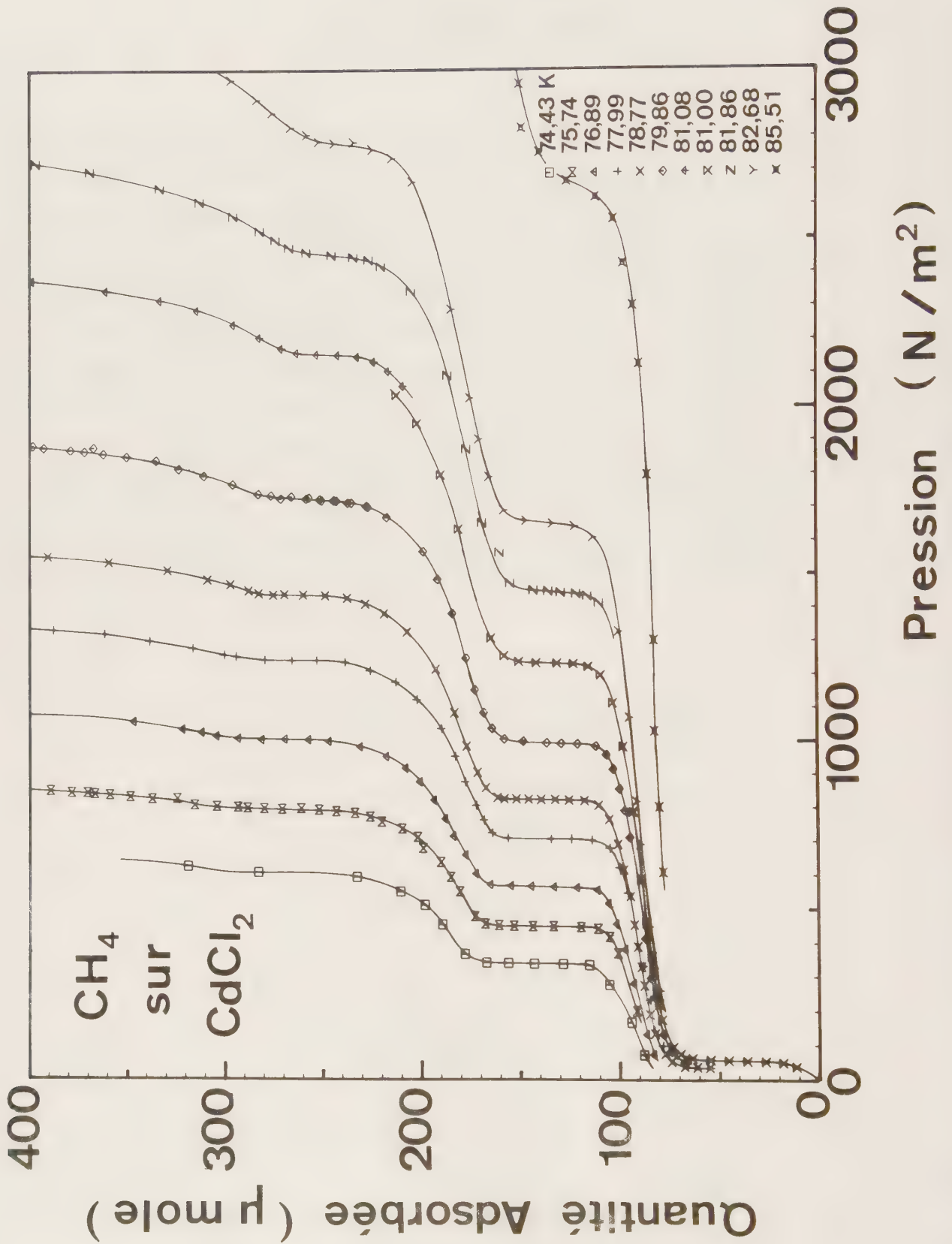


TABLEAU V.14
 CH_4 sur CdCl_2 $n = 2$
Appareil à manomètre à huile

	$T_{(K)}$	$P \text{ (N/m}^2\text{)}$ correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log p \text{ (N/m}^2\text{)}$ expéri- mental calculé		$P \text{ (N/m}^2\text{)}$ calculée
$\langle T \rangle = 76,2 \text{ K}$	73,41	269,8	136,22	2,4310	2,4311	269,8
	74,44	337,9	134,34	2,5288	2,5291	338,1
	75,74	448,6	132,03	2,6518	2,6503	447,0
	76,89	565,2	130,06	2,7522	2,7533	566,6
	77,99	705,6	128,23	2,8486	2,8489	706,1
	78,77	824,8	126,94	2,9163	2,9159	824,0
	79,86	992,0	125,22	2,9967	inutilisé	
	81,00	1 232	123,46	3,0905	"	
$T_{2c}^{(2)} = 81,4 \text{ K}$ $T > T_{2c}^{(2)}$	81,86	1 444	122,17	3,1595	inutilisé	
	82,68	1 655	120,94	3,2187	"	
	85,51	2 672	116,95	3,4268	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(2)} = -\frac{522,7}{T} + 9,551$$

Ecart-types : $\sigma (522,7) = 1,2$

$\sigma (9,551) = 0,016$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = 41 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{u^{(\infty)}} = 2,3 \%$$

$$s^{(2)} - s^{(\infty)} = 0,85 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 7,1 \%$$

$$\frac{p^{(2)}}{p^{(\infty)}} = 49,5 \%$$

TABLEAU V.14 (fin)
 CH_4 sur CdCl_2 $n = 3$
 Appareil à manomètre à huile

	T (K)	P (N/m ²) correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log P$ (N/m ²) expéri- mental	calculé	P (N/m ²) calculée
<T> = 76,74K	74,43	608,9	134,34	2,7843	2,7847	609,1
	75,76	801,4	131,99	2,9036	2,9033	800,4
	76,89	1 004	130,06	3,0015	3,0011	1 003
	77,99	1 240	128,23	3,0935	3,0934	1 240
	78,77	1 438	126,94	3,1577	3,1581	1 439
	79,86	1 724	125,22	3,2365	inutilisé	
	81,08	2 155	123,34	3,3335	"	
$T_{2c}^{(3)} = 81,8K$	81,86	2 451	122,17	3,3894	inutilisé	
$T > T_{2c}^{(3)}$	82,68	2 887	120,94	3,4451	"	
	85,51	4 387	116,95	3,6422	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(3)} = -\frac{504,6}{T} + 9,564$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma(504,6) = 0,8$$

$$\sigma(9,564) = 0,010$$

$$u^{(\infty)} - u^{(3)} = -42 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(3)}}{|u^{(\infty)}|} = -2,4 \%$$

$$s^{(3)} - s^{(\infty)} = 0,79 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\frac{s^{(3)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 6,6\%$$

$$\frac{p^{(3)}}{p^{(\infty)}} = 87,7 \%$$

Figure V.14

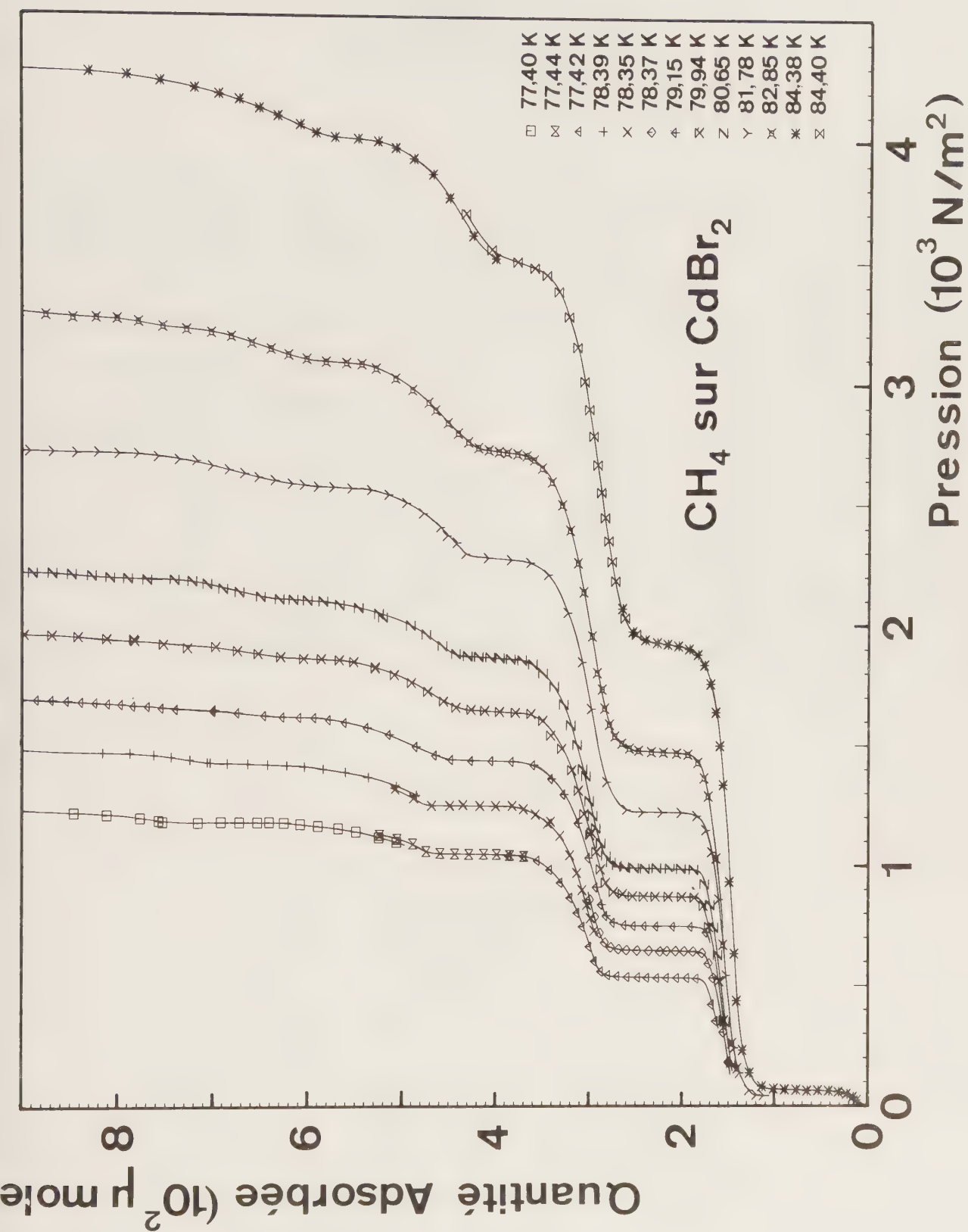


TABLEAU V.15

CH_4 sur CdBr_2 $n = 2$

Appareil à manomètre à huile

	$T_{(K)}$	$P \text{ (N/m}^2\text{)}$ correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log p \text{ (N/m}^2\text{)}$		$P \text{ (N/m}^2\text{)}$ calculée
				expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 79,5K$	77,42	531,1	129,16	2,7252	2,7256	531,6
	78,37	642,7	127,61	2,8080	2,8068	641,0
	79,15	744,8	126,36	2,8720	2,8727	745,9
	79,94	868,2	125,09	2,9386	2,9380	867,0
	80,65	984,8	124,00	2,9934	2,9952	989,0
	81,78	1 219	122,28	3,0861	3,0851	1 216
$T_{2c}^{(2)} = 82,2K$ $T > T_{2c}^{(2)}$	82,85	1 470	120,70	3,1674	inutilisé	
	84,38	1 920	118,51	3,2834	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(2)} = -\frac{522,4}{T} + 9,473$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma(522,4) = 2,3$$

$$\sigma(9,473) = 0,029$$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = 45 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{|u^{(\infty)}|} = 2,6 \%$$

$$s^{(2)} - s^{(\infty)} = 1,13 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 9,1 \%$$

$$\frac{p^2}{p^{(\infty)}} = 45,7 \%$$

TABLEAU V. 15 suite
 CH_4 sur CdBr_2 $n = 3$
Appareil à manomètre à huile

	$T_{(K)}$	$p_{(N/m^2)}$ correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log p_{(N/m^2)}$		$p_{(N/m^2)}$ calculée
				expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 79,5 K$	77,44	1 045	129,13	3,0192	3,0200	1 047
	78,35	1 247	127,63	3,0958	3,0934	1 240
	79,15	1 433	126,34	3,1563	3,1561	1 433
	79,94	1 639	125,09	3,2145	3,2172	1 649
	80,65	1 864	124,00	3,2705	3,2706	1 865
	81,78	2 269	122,28	3,3558	3,3547	2 263
$T_{2c}^{(3)} = 82,7 K$	82,85	2 714	120,70	3,4336	inutilisé	
	84,40	3 498	118,48	3,5438	"	

$$\log p_{N/m^2}^{(3)} = -\frac{488,4}{T} + 9,326$$

$$\begin{aligned} \text{Ecart-types : } \sigma(488,4) &= 3,5 \\ \sigma(9,326) &= 0,043 \end{aligned}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(3)} = -110 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(3)}}{|u^{(\infty)}|} = -6,4 \%$$

$$s^{(3)} - s^{(\infty)} = 1,80 \text{ cal.mol}^{-1} . K^{-1}$$

$$\frac{s^{(3)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 14,6\%$$

$$\frac{p^{(3)}}{p^{(\infty)}} = 80,8 \%$$

TABLEAU V.15 fin
 CH_4 sur CdBr_2 $n = 4$
 Appareil à manomètre à huile

	$T(\text{K})$	$p(\text{N/m}^2)$ correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log p(\text{N/m}^2)$ expéri- mental	calculé	$p(\text{N/m}^2)$ calculée
$\langle T \rangle = 79,1 \text{ K}$	77,40	1 176	129,20	3,0755	3,0746	1 187
	78,39	1 419	127,56	3,1519	3,1520	1 419
	79,15	1 614	126,34	3,2078	3,2096	1 620
	79,94	1 855	125,09	3,2684	3,2688	1 857
	80,65	2 098	124,00	3,3218	3,3205	2 092
	81,78	2 565	122,28	3,4091	inutilisé	
	82,85	3 080	120,70	3,4885	"	
	84,38	4 002	118,51	3,6022	"	

N.B. Bien que les trois derniers points soient alignés sur une droite qui coupe la première au voisinage du point à 80,65 K, nous n'avons pu identifier ce dernier à un point critique.

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(4)} = -\frac{473,4}{T} + 9,191$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma(473,4) = 3,5$$

$$\sigma(9,191) = 0,044$$

$$u^{(\infty)} - u^{(4)} = -179 \text{ cal.mol.}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(4)}}{|u^{(\infty)}|} = -10,4\%$$

$$s^{(4)} - s^{(\infty)} = 2,42 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(4)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 19,6\%$$

$$\frac{p^{(4)}}{p^{(\infty)}} = 91,9 \%$$

Figure V.15

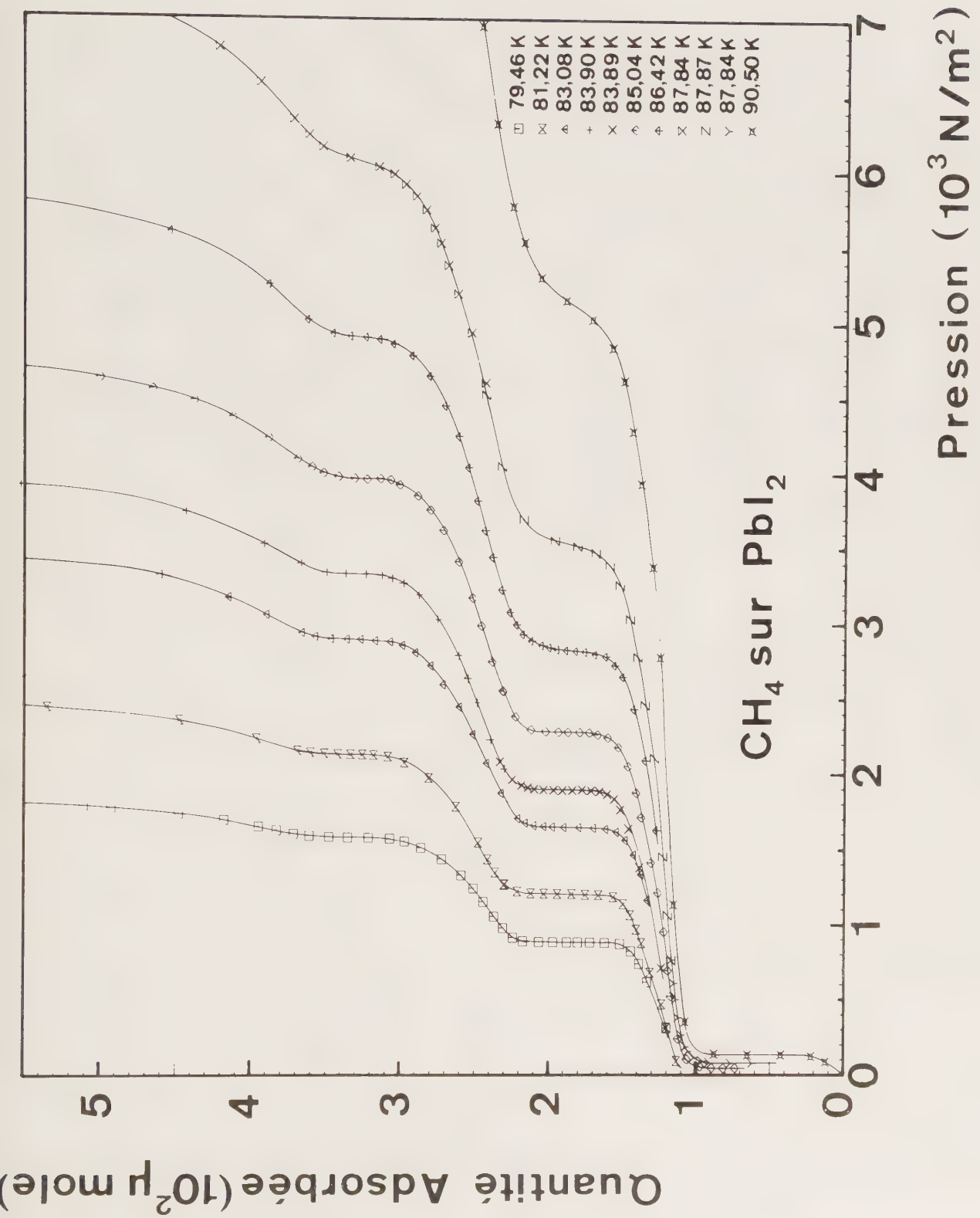


TABLEAU V.16

CH_4 sur PbI_2 $n = 2$

Appareil à manomètre à huile

	$T(K)$	$p(N/m^2)$ correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log p(N/m^2)$		$p(N/m^2)$ calculée
				expéri- mental	calculé	
$\langle T \rangle = 82,5 \text{ K}$	79,46	879,3	125,85	2,9441	2,9434	877,8
	81,22	1 201	123,12	3,0795	3,0799	1 202
	83,08	1 644	120,37	3,2158	3,2178	1 651
	83,89	1 891	119,20	3,2768	3,2759	1 888
	85,04	2 277	117,59	3,3573	3,3566	2 273
$T_{2c}^{(2)} = 85,7 \text{ K}$	86,42	2 823	115,71	3,4507	inutilisé	
	87,87	3 516	113,80	3,5460	"	
$T > T_{2c}^{(2)}$	90,50	5 150	110,50	3,7118	"	

$$\log p_{N/m^2}^{(2)} = -\frac{500,4}{T} + 9,241$$

$$\text{Ecart types : } \sigma(500,4) = 2,1$$

$$\sigma(9,241) = 0,026$$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = -49 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{u^{(\infty)}} = -2,9 \%$$

$$s^{(2)} - s^{(\infty)} = 2,11 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 16,6 \%$$

$$\frac{p^{(2)}}{p^{(\infty)}} = 46,5 \%$$

TABLEAU V fin
 CH_4 sur PbI_2 $n = 3$
 Appareil à manomètre à huile

	$T(\text{K})$	$p(\text{N/m}^2)$ correction négligeable	$\frac{10^4}{T}$	$\log p(\text{N/m}^2)$ expéri- mental	calculé	$p(\text{N/m}^2)$ calculée
$\langle T \rangle = 82,5 \text{ K}$	79,46	1 576	125,85	3,1977	3,1967	1 573
	81,22	2 129	123,12	3,3281	3,3292	2 134
	83,08	2 893	120,37	3,4614	3,4632	2 905
	83,90	3 328	119,19	3,5222	3,5203	3 314
	85,04	3 963	117,59	3,5980	3,5980	3 963
$T_{2c}^{(3)} = 86,2 \text{ K}$	86,42	4 900	115,71	3,6903	inutilisé	
$T > T_{2c}^{(3)}$	87,84	6 086	113,84	3,7843	"	

$$\log p_{\text{N/m}^2}^{(3)} = -\frac{486,0}{T} + 9,312$$

$$\text{Ecart-types : } \sigma(486,0) = 2,6$$

$$\sigma(9,312) = 0,032$$

$$u^{(\infty)} - u^{(3)} = -115 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(3)}}{u^{(\infty)}} = -6,8\%$$

$$s^{(3)} - s^{(\infty)} = 1,78 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(3)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 14,0 \%$$

$$\frac{p^{(3)}}{p^{(\infty)}} = 81,8 \%$$

III - CARACTERISTIQUES QUALITATIVES DES ISOTHERMES OBTENUES

Nous avons fait remarquer que toutes les surfaces utilisées ne présentaient pas le même degré d'uniformité. Aux faibles taux de recouvrement, et sur les surfaces uniformes, l'adsorption suit la loi de Henry et ceci se traduit par une partie linéaire à l'origine des isothermes où la quantité adsorbée est proportionnelle à la pression de la phase gazeuse (voir par exemple les isothermes obtenues sur CdCl_2 , figure 2). Un manque d'uniformité, au contraire, se traduit, à l'origine par une partie convexe vers les ordonnées positives d'autant plus marquée que la surface est moins uniforme. C'est en particulier le cas des isothermes sur CoI_2 , FeI_2 et CaI_2 (Fig. 5, 6 et 9) et dans une moindre mesure CdI_2 (Fig. 7 et 8). L'inhomogénéité de la surface provoque également une convexité marquée de la partie supérieure de la marche, ce qui est particulièrement net avec CaI_2 (Fig. 9) et qui peut se vérifier sur la figure 16, avec un échantillon de PbI_2 non uniforme. Comme la fraction uniforme de la surface, dans un échantillon de mauvaise qualité diminue, il faut s'attendre à une diminution corrélative de la hauteur de la partie verticale de la marche. On peut faire ces constatations sur la figure 16 où l'on compare deux isothermes d'adsorption de CH_4 sur PbI_2 à des températures voisines,

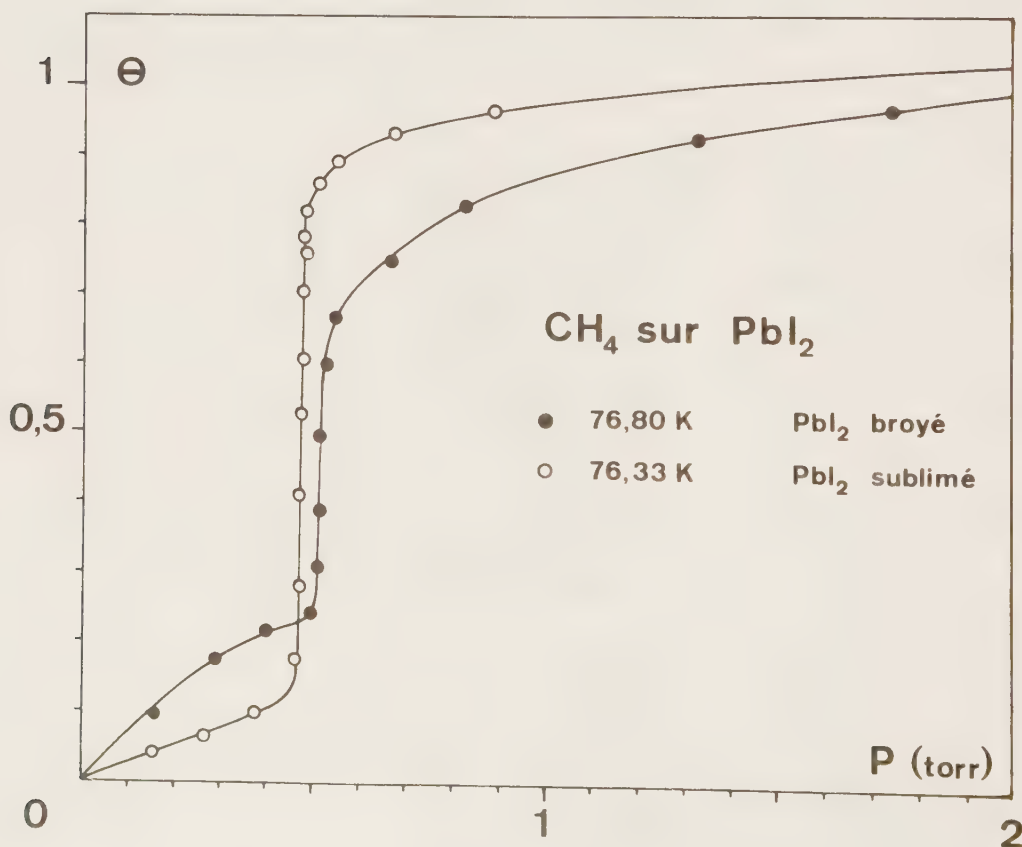


Fig. V.16 : Influence du mode de préparation de l'échantillon sur la forme des isothermes.

l'adsorbant ayant été simplement broyé dans un cas (surface non uniforme), sublimé dans l'autre (surface uniforme).

Une dispersion de la taille des grains est de nature à provoquer une autre modification de l'aspect des marches. En effet, la pression de vapeur en équilibre avec une phase adsorbée est d'autant plus grande que celle-ci est plus petite. Comme la phase adsorbée a, au maximum, les dimensions de la surface sous-jacente, on peut expliquer ainsi une inclinaison des marches, même sur une surface uniforme. L'observation de nos poudres adsorbantes au microscope électronique a permis de constater que les tailles des grains variaient fréquemment dans un rapport de 1 à 10 (voir figure II.7). Nous pouvons, d'une manière approchée, estimer l'influence de la courbure sur la tension de vapeur en supposant que la formule de KELVIN adaptée aux gouttes :

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{v_m}{RT}$$

(où p et p_0 représentent les tensions de vapeur en équilibre avec des gouttes de courbure r et zéro et où v_m est le volume molaire du méthane, $v_m = 32,4 \text{ cm}^3$, chapitre IV) reste valable pour les grains solides, et en adoptant, pour tension superficielle σ du méthane solide une valeur de 50 dynes/cm, qui paraît d'un ordre de grandeur raisonnable puisque voisine de celle proposée pour le krypton solide (4). Pour des grains où $r = 0,2 \mu\text{m} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, qui sont parmi les plus petits, on a pour $T = 80 \text{ K}$.

$$\frac{p}{p_0} = 1,03$$

tandis que pour les grains parmi les plus gros, si $r = 2 \mu\text{m}$,

$$\frac{p}{p_0} = 1,003$$

Nous avons en fait fréquemment observé des variations relatives de pression entre le sommet et le bas de la marche de l'ordre de 1 à 2% (pour $T < T_{2c}$).

La détermination des isothermes complètes nous a permis de mettre en évidence trois couches de méthane adsorbées sur CdCl_2 et PbI_2 (Fig. 13 et 15) et quatre sur FeCl_2 et CdBr_2 (Fig. 12 et 14). Dans le cas de PbI_2 , l'existence de marches au delà de la troisième, a pu nous échapper car nous n'avons fouillé systématiquement le domaine des hautes pressions relatives que pour les autres couples, que nous avons étudiés postérieurement. Dans le cas de CdCl_2 , l'absence de quatrième marche n'est par contre pas le fait d'une négligence expérimentale.

En première couche, nous n'avons jamais observé la moindre hystérèse et, si la plus grande partie des isothermes a été obtenue en désorption, des points expérimentaux complémentaires ont fréquemment été déterminés après adsorption. Nous avons en particulier toujours constaté une parfaite réversibilité dans les domaines des changements de phase. Cela n'est pas inattendu en raison de la nature de la surface adsorbante, dépourvue de pore. Vers les hautes pressions relatives ($p/p^{(\infty)} = 0,95$) nous avons parfois eu quelques difficultés à obtenir un équilibre reproductible ; ceci peut s'expliquer par l'existence de condensation intergranulaire, parfaitement possible quand le nombre de couches adsorbées augmente. Sur la figure 17, on peut constater que l'on n'observe pas de différence significative entre isothermes déterminées en adsorption et en désorption.

La dernière caractéristique que nous devons signaler est particulièrement importante. Les marches observées lors de l'adsorption sur les halogénures lamellaires,

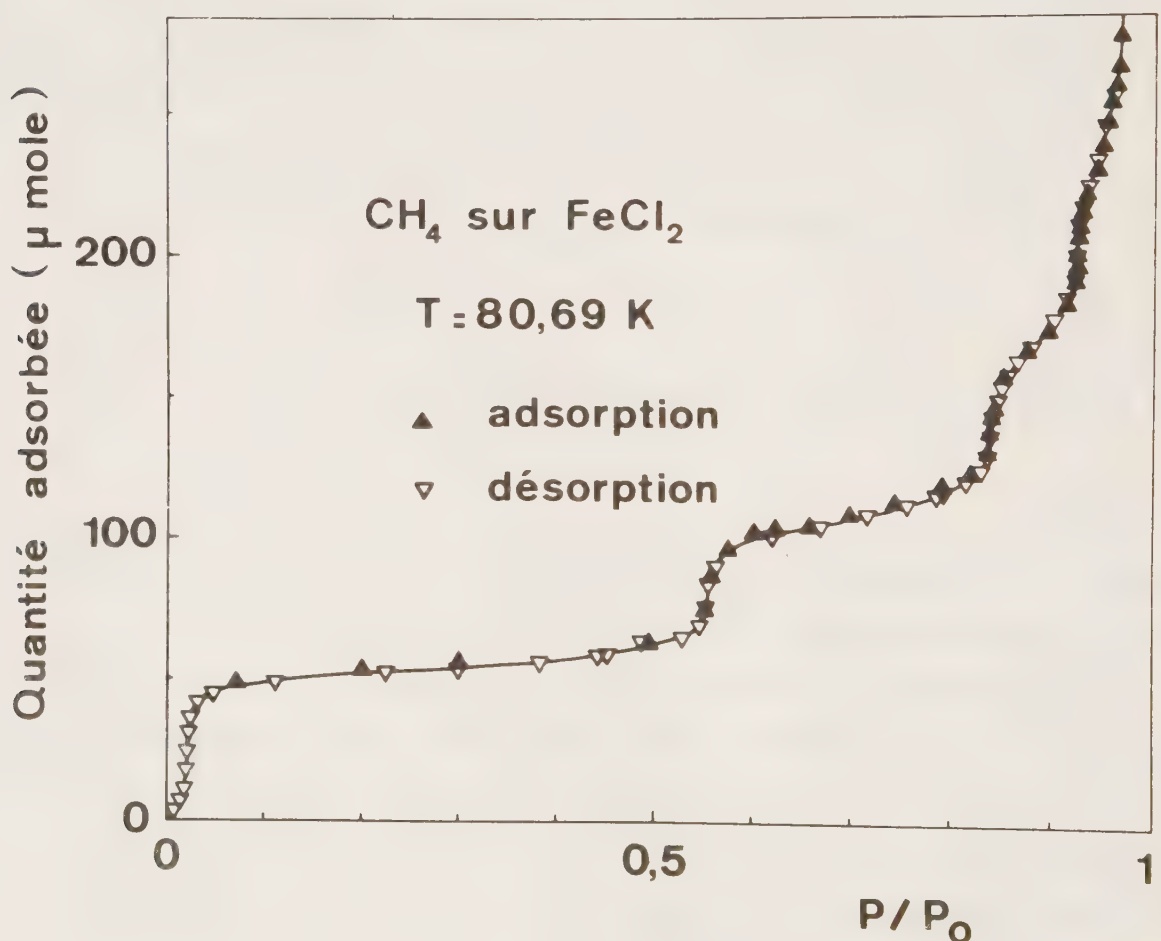


Fig. V.17 : Isotherme déterminée en adsorption et en désorption montrant l'absence d'hystérèse.

que ce soit avec le méthane ou avec les gaz rares (1), ne présentent jamais de dédoublement, au contraire de ce qui a été observé par THOMY et DUVAL (5) lors de l'adsorption sur du graphite exfolié. Ces auteurs ont interprété le premier dédoublement observé (car en fait, il peut y en avoir deux) par l'existence de deux changements de phase du premier ordre, correspondant l'un à un équilibre liquide gaz, l'autre à un équilibre liquide-solide. L'existence d'une phase liquide au-dessus d'un point triple relatif aux phase bidimensionnelles est rendu possible par le faible relief que présente la surface du graphite aux molécules d'adsorbat (6,7) ; en effet, une molécule de méthane ou de gaz rare recouvre en moyenne 6 atomes de carbone tandis qu'elle ne recouvre qu'un ionhalogène dans le cas de nos adsorbants. Le relief géométrique, et par suite de potentiel, joue au contraire un grand rôle dans la structure de nos phases adsorbées. De ce fait, l'absence de dédoublement observé à nouveau avec le méthane confirme l'idée émise par LARHER (1, 8) à propos des gaz rares : la phase adsorbée sur les halogénures lamellaires est un "solide" bidimensionnel. Ce solide aura très probablement certaines des propriétés de son homologue volumique, mais il en est au moins une pour laquelle existe une différence fondamentale : on observe des températures critiques correspondant à cet équilibre solide-gaz, ce qui n'a jamais été observé en trois dimensions et que BRIDGMAN (9) notamment considère comme improbable.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- (1) Y. LARHER,
Thèse, Orsay (1970).

- (2) S.C. GREER et L. MEYER,
Z. Angew. Phys. 27, 198 (1969).

- (3) T. TAKAISHI et Y. SENSUI,
Trans. Farad. Soc. 59, 2503 (1963).

- (4) G.C. BENSON et T.A. CLAXTON,
J. Phys. Chem. Solids 25, 367 (1964).

- (5) A. THOMY et X. DUVAL,
J. Chim. Phys. 67, 1101 (1970).

- (6) A.D. CROWELL et D.M. YOUNG,
Trans. Faraday. Soc. 49, 1080 (1953).

- (7) E.L. PACE,
J. Chem. Phys. 27, 1341 (1958).

- (8) Y. LARHER,
J. Coll. Interface Sci. 37, 836 (1971).

- (9) P.W. BRIDGMAN,
Rev. Mod. Phys. 18, 1 (1946).

CHAPITRE VI

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

PREMIERE PARTIE

ENERGIE ET ENTROPIE DES COUCHES ADSORBEES

I - ETUDE DE LA PREMIERE COUCHE ADSORBEE

I.1 - Contribution Energétique et Entropique à la Pression de Transition

Au chapitre précédent, nous avons calculé, à partir des pressions de transition et des tensions de vapeur du méthane, les valeurs de $u^{(\infty)} - u^{(1)}$, $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|}$, $s^{(1)} - s^{(\infty)}$ et $\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ (tableaux V.2 à 12). Ces différentes grandeurs sont rassemblées dans le tableau 1 et les différences relatives sont représentées sur la figure 1 en fonction

CH_4 sur	$\langle T \rangle$ (K)	$i = \frac{a - d}{d}$ (%)	$u^{(\infty)} - u^{(1)}$ (cal.mol ⁻¹)	$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{u^{(\infty)}}$ (%)	$s^{(1)} - s^{(\infty)}$ (cal.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ (%)
NiCl ₂	75,0	- 17,0	505	28,7	2,21	18,8
FeCl ₂	70,5	- 16,2	501	27,9	1,32	11,8
CdCl ₂	72,0	- 10,0	423	23,7	2,28	20,0
NiBr ₂	70,8	- 13,2	514	28,6	2,97	26,4
CdBr ₂	75,4	- 6,7	634	36,2	0,80	6,8
CoI ₂	74,4	- 7,3	692	39,3	0,78	6,7
CdI ₂	90,1	- 0,7	850	52,9	- 0,91	- 6,7
CaI ₂	90,4	+ 4,9	529	33,0	0,68	5,0
PbI ₂	87,5	+ 6,6	726	44,5	0,81	6,1

TABLEAU VI.1

Energie et entropie des premières couches adsorbées

de l'incompatibilité dimensionnelle i . On observe tout d'abord que les différences $s^{(1)} - s^{(\infty)}$ ne sont pas nulles mais qu'au contraire l'entropie de la première couche adsorbée peut être supérieure de plus de 25% à celle de la couche la plus dense du méthane solide (cas de NiBr_2). Il en résulte que, dans l'équation (11-5) qui donne $p^{(\infty)}$, $p^{(1)}$ en fonction de T :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = \frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{RT} + \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{R},$$

Le terme entropique peut prendre une valeur notable et ceci souligne l'importance du rôle de l'entropie dans l'adsorption. On constate en outre une corrélation entre l'incompatibilité i d'une part et les termes entropiques ou énergétiques d'autre part : une bonne compatibilité ($i \approx 0$) correspond à une entropie minimum et, à une croissance de l'entropie, correspond grosso modo une décroissance de l'énergie.

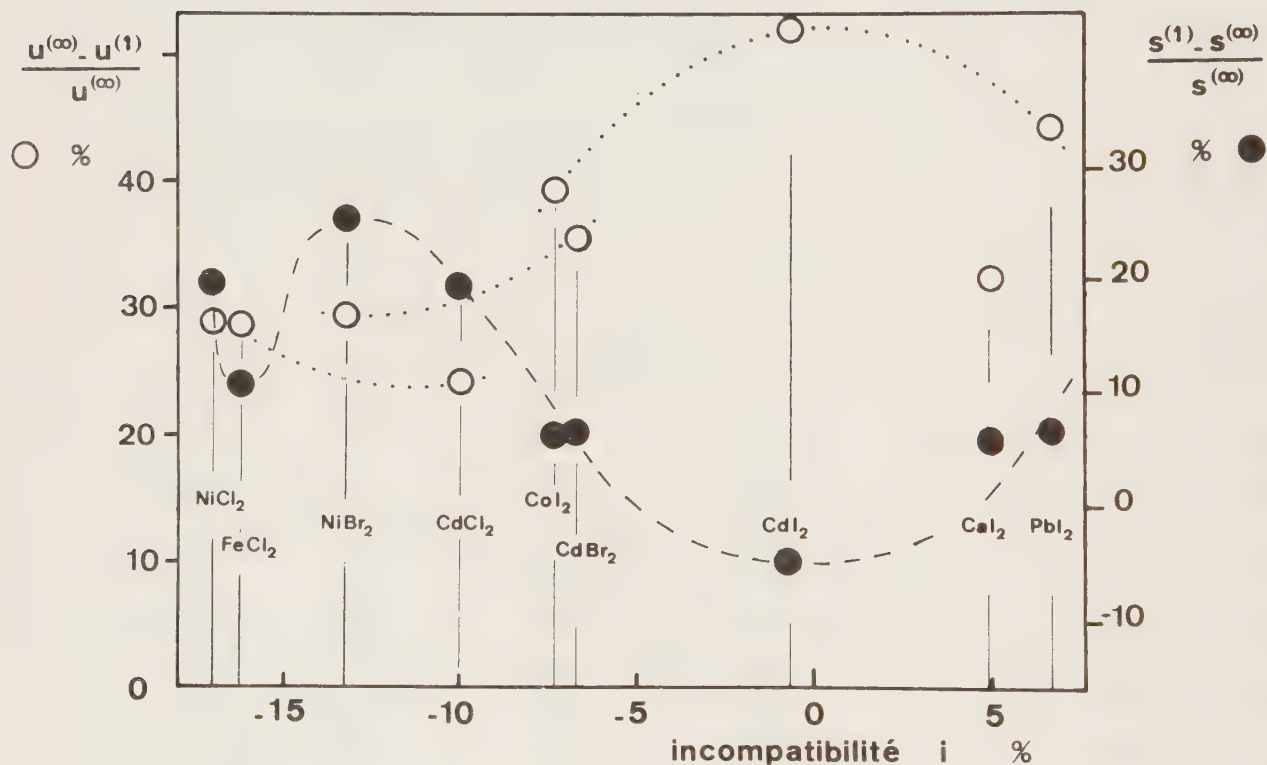


Fig. VI.1 : Variation de l'énergie et de l'entropie des premières couches en fonction de l'incompatibilité géométrique des réseaux

Ces variations en sens contraire conduisent à une certaine compensation énergie-entropie, déjà invoquée au chapitre II pour étayer le calcul approché de l'énergie d'interaction perpendiculaire. Au cours de ce même calcul, nous avons également supposé que l'adsorption ne modifiait que faiblement l'entropie d'interaction perpendiculaire ; le fait que l'on puisse approximativement représenter par une courbe unique les points relatifs à des ions halogènes différents, montre du moins que cette entropie varie peu.

En ce qui concerne l'énergie d'adsorption, CaI_2 semble se distinguer nettement des autres iodures. Nous reviendrons sur le comportement étonnant de cet adsorbant.

Il faut noter enfin que la valeur minimum de l'entropie $s^{(1)} - s^{(\infty)}$, obtenue pour i voisin de zéro, est négative ($-0,91 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour CH_4 sur CdI_2) alors qu'elle est nulle pour le krypton également adsorbé sur les halogénures lamellaires (1,2). L'argon, adsorbé sur CdCl_2 (1,2) a conduit à une valeur de l'entropie plus faible encore que celle du méthane sur CdI_2 , à savoir $-1 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1.2 - Energie d'Interaction Perpendiculaire

Nous avons vu au chapitre II que l'on peut accéder aux contributions latérale et perpendiculaire de l'énergie de la couche adsorbée moyennant certaines hypothèses à savoir : $s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} = 0$ et $f_{\perp}^{(1)} - f_{\perp}^{(\infty)} \approx 0$, f étant l'énergie libre de Helmholtz. On aboutissait alors à l'expression II.12 de l'énergie perpendiculaire :

$$u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)} \approx RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \quad [\text{VI-1}]$$

L'hypothèse $s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} \approx 0$, justifiée dans le cas du krypton (1,2) est moins bonne pour le méthane, conformément à la remarque faite à la fin du paragraphe précédent et il se trouve que nos résultats vont nous permettre (voir plus loin le paragraphe sur l'entropie latérale) d'estimer ce terme. Nous en avons donc tenu compte, mais il faut noter que le fait de le négliger n'aurait rien changé aux interprétations. L'énergie d'interaction perpendiculaire devient :

$$u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)} \approx RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} - T (s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)}) \quad [\text{VI-2}]$$

Le terme $s_{\perp}^{(\infty)} - s_{\perp}^{(1)}$ étant estimé à $-0,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, l'énergie d'interaction perpendiculaire prend les valeurs du tableau 2.

CH_4^{sur}	$\langle T \rangle$ (K)	$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$	$RT \ln \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ (cal.mol ⁻¹)	$T(s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)})$ (cal.mol ⁻¹)	$u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}$ (cal.mol ⁻¹)	i (%)
$\text{NiCl}_2(l)$	75	90	671	- 45	716	- 17,0
FeCl_2	70,5	72	599	- 42	641	- 16,2
CdCl_2	72	63	593	- 43	636	- 10,0
NiBr_2	70,8	175	727	- 42	769	- 13,2
CdBr_2	75,4	103	694	- 45	739	- 6,7
CoI_2	74,4	174	763	- 45	808	- 7,3
FeI_2	82	111	767	- 49	816	- 5,4
CdI_2	90,1	74	771	- 54	825	- 0,7
CaI_2	90,4	27	592	- 54	646	+ 4,9
PbI_2	87,5	98	797	- 53	850	+ 6,6

TABLEAU VI.2

Energies d'interaction perpendiculaire

Elles sont représentées sur la figure 2, en fonction de l'incompatibilité.

On remarque que, pour les iodures, l'énergie d'interaction perpendiculaire est sensiblement constante (à l'exception de CaI_2), la variation entre les cas extrêmes : CoI_2 et PbI_2 ne dépassant guère 5%. Cette situation est plus nette que pour le krypton (2), probablement parce que l'incompatibilité restant plus faible, la deuxième hypothèse faite ($f_{\perp}^{(1)} - f_{\perp}^{(\infty)} \approx 0$) est meilleure, en accord avec l'observation faite au paragraphe précédent de la compensation énergie-entropie. On retrouve avec les bromures et avec les chlorures une situation analogue à celle des iodures (NiCl_2 ayant toutefois un comportement légèrement singulier). Ceci met en évidence l'influence prépondérante de l'ion superficiel sur l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant.

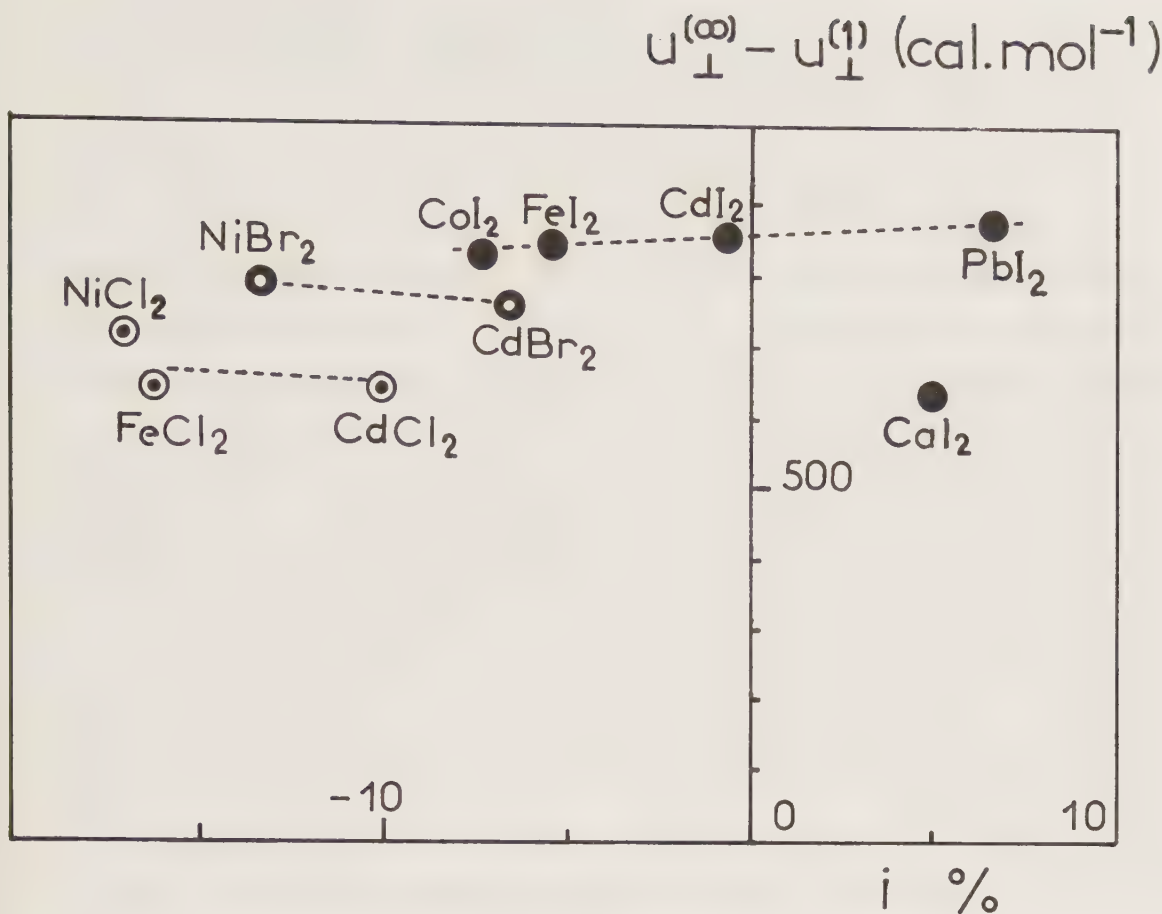


Fig. VI.2 : Energies d'interaction perpendiculaire avec le méthane

En effet, si l'énergie d'interaction avec le cation apportait une contribution notable à cette énergie, on devrait s'attendre à une variation nette de $u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}$, avec le cation, à anion donné. Ceci n'est pas le cas, puisque même si l'on compare FeI_2 et PbI_2 , le plomb ayant pourtant un numéro atomique plus de trois fois supérieur à celui du fer, cette variation n'est que de 4 %. On peut noter enfin que l'on a, avec le méthane, le même sens de variation de l'énergie en fonction de l'ion superficiel qu'avec le krypton : croissance (en valeur absolue) dans le sens chlorures, bromures, iodures. Nous allons, dans les lignes qui suivent essayer d'en rendre compte.

Dans les forces de van des Waals responsables de l'adsorption, le rôle majeur est joué par les forces de dispersion de LONDON, qui a donné une expression

approchée de l'énergie qui leur est associée. Dans le cas d'une interaction gaz (indice g) - ion halogène (indice x⁻) elle s'écrit :

$$\epsilon = \frac{3}{2} \frac{I_{x^-} \cdot I_g}{I_{x^-} + I_g} \frac{\alpha_{x^-} \cdot \alpha_g}{r^6} \quad (VI.3)$$

où I représente le potentiel de première ionisation, α la polarisabilité et r la distance intermoléculaire adsorbat-adsorbant. D'autres expressions de l'énergie de dispersion ont été proposées, en particulier par SLATER et KIRKWOOD et par KIRWOOD et MÜLLER (voir par exemple réf. 3 chap. 2), sans toutefois que l'on puisse définitivement établir la supériorité de l'une d'entre elles. Nous avons utilisé dans la suite l'expression de LONDON car elle fait appel à une information expérimentale dont nous disposons (Tableau 3). Les diamètres de van des Waals des ions halogènes sont calculés à partir du minimum du paramètre c (4) des composés à structure lamellaire de formule MX_2 , en supposant qu'il correspond à un empilement compact. La distance entre ions halogènes, qui ne sont pas liés chimiquement, est alors $a = c/1,63$ et nous assimilons cette valeur au diamètre de van der Waals.

LARHER (1) a fait remarquer que l'expression de l'énergie de dispersion

	I (eV)	$(\text{\AA}^3)$	d ($\text{\AA}$)
Cl^-	3,78 (5)	2,96 (7)	3,54 (4)
Br^-	3,54 (5)	4,16 (7)	3,74 (4)
I^-	3,29 (5)	6,43 (7)	4,13 (4)
CH_4	13,0 (5)	2,6 (6)	4,27 (9)

TABLEAU VI.3

Potentiel d'ionisation I , polarisabilité et diamètre de van der Waals des ions halogènes et du méthane

de LONDON, ne pouvait pas être utilisée pour prévoir les valeurs numériques des énergies d'interaction, son utilisation conduisant, entre autres résultats, à

$\epsilon_{Kr-Kr} \lambda \epsilon_{Kr-Cl^-}$ et donc à conclure que le krypton ne s'adsorbe pas sur les chlorures, contrairement à l'évidence expérimentale. Appliquée au méthane,

la formule de LONDON conduit à une situation identique : il ne devrait pas y avoir adsorption sur les chlorures, puisqu'on trouve $\frac{\epsilon_{CH_4 - CH_4}}{\epsilon_{CH_4 - Cl^-}} = 1,26$. Il faut toutefois

noter que cette valeur numérique a été obtenue en considérant le cas d'une liaison métal-chlore purement ionique et qu'une valeur plus faible aurait été obtenue dans le cas d'une liaison covalente, comme nous le verrons plus loin lors de l'interprétation du comportement de CaI_2 .

L'application au cas du krypton (1) de l'expression de LONDON ayant conduit à une variation de l'énergie d'interaction perpendiculaire en fonction de l'ion superficiel, de même sens que celui observé expérimentalement, nous avons, malgré la réserve faite plus haut, utilisé la même procédure et calculé les valeurs de ϵ dans les trois cas méthane-ion halogène. Si l'on accorde au couple CH_4 - chlorures la valeur $\epsilon = 1$, la formule de LONDON conduit à la valeur 1,15 pour les bromures et 1,25 pour les iodures. On retrouve donc la croissance de l'énergie dans le sens observé expérimentalement. Les différences relatives : 15% et 25% paraissent néanmoins trop fortes, comme le montre le tableau 4 où les énergies d'interaction perpendiculaire expérimentales sont explicitées. Les valeurs de l'énergie de la couche compacte de méthane solide à la température $\langle T \rangle$ sont extraites du tableau IV.5. Afin de ne pas faire intervenir d'effet dû au cation, et bien que nous ayons déjà constaté qu'il était faible, nous avons comparé uniquement les halogénures de cadmium.

Adsorbant	$\langle T \rangle$ (K)	(cal.mol ⁻¹)				3ϵ	$\frac{u^{(1)}}{u^{(1)}(CdCl_2)}$	$\frac{\epsilon}{\epsilon_{Cl^-}}$
		$-u^{(\infty)}$	$-u^{(\infty)}$	$u^{(\infty)} - u^{(1)}$	$u^{(1)}$			
$CdCl_2$	72	1784	892	636	1528	657	1	1
$CdBr_2$	75,4	1752	876	739	1615	757	1,06	1,15
CdI_2	90,1	1607	803	825	1628	825	1,07	1,25

TABLEAU VI.4

Variation de l'énergie d'interaction perpendiculaire avec
l'halogène superficiel

Des points de la figure 2, seul CaI_2 occupe une position en désaccord marqué avec les arguments précédents. Ceci ne peut pas provenir d'une erreur expérimentale, puisque les énergies d'interaction perpendiculaires se déduisent directement des pressions de transition, et qu'il faudrait que nous ayons fait sur la mesure de toutes les pressions de transition une erreur de 300 %. D'autre part, nous avons vu que du fait de la valeur faible de i , les approximations faites semblent bonnes ; elles conduisent d'ailleurs à des résultats corrects pour les autres iodures. Pour expliquer cette divergence, il nous faut bien faire intervenir le cation, dont nous avons pourtant souligné le rôle secondaire. Le calcium est, de tous les métaux qui sont intervenus jusqu'à maintenant, le seul alcalinoterreux. Son électro-positivité est bien plus grande que dans les autres cas (tableau 5) et, de ce fait, la liaison métal halogène aura un caractère ionique beaucoup plus marqué. Ceci est d'ailleurs en accord, par exemple, avec la

Elément	Ca	Fe	Co	Ni	Cd	Pb
Electronéga- tivité	1,0	1,8	1,9	1,9	1,7	1,9

TABLEAU VI.5

Echelle d'électronégativité selon PAULING (46)

température de fusion élevée de CaI_2 : 740 °C contre 387 pour CdI_2 ou 402 pour PbI_2 . Après avoir remarqué que l'on ne peut invoquer le champ électrique, probablement plus grand à la surface de CaI_2 que des autres adsorbants, puisqu'il produirait un effet de sens contraire à celui observé, on peut essayer de voir si le caractère ionique de la liaison peut expliquer le comportement original de CaI_2 . Pour cela, nous utilisons à nouveau la formule de LONDON éq. 3 des forces de dispersion. Appliquée aux cas extrêmes d'une liaison ionique pure et d'une liaison covalente pure, à l'aide des constantes qui figurent dans le tableau 6 (où l'on a adopté pour rayon de van der Waals de l'iode atomique celui de l'iode ionisé), on obtient $\epsilon_I = 1,75$. ϵ_I -. Les forces de dispersion exercées sur une molécule par un ion (dont l'iode dans CaI_2 diffère peu) semblent donc nettement plus faibles que celles exercées par un atome. Notons qu'en

	Potentiel d'ionisation I (eV)	Polarisabilité α (Å ³)	Diamètre de van der Waals d (Å)
CH ₄	13,0 (5)	2,6 (6)	4,27 (9)
I ⁻	3,29 (5)	6,43 (7)	4,13 (4)
I	10,5 (5)	4,96 (8)	4,13 (4)

TABLEAU VI.6

Potentiel d'ionisation, polarisabilité et diamètre de van der Waals
du méthane et de l'iode atomique et ionisé

adoptant pour rayon atomique de l'iode son rayon ionique on se place dans le cas le plus défavorable puisque le premier est inférieur au second ; si l'on avait utilisé pour diamètre atomique la distance entre deux atomes voisins non liés chimiquement dans le cristal d'iode, soit $d = 3,54 \text{ Å}$ (4), on aurait obtenu $\epsilon_I \approx 3 \epsilon_I^-$. Cette interprétation de la faible énergie d'interaction perpendiculaire du méthane adsorbé sur CaI_2 est étayée par l'étude récemment faite au laboratoire, du couple $\text{Kr}-\text{CaI}_2$. Alors que l'énergie d'interaction perpendiculaire du méthane sur CaI_2 était du même ordre que sur les chlorures (fig. 2) celle du krypton semble encore plus faible sur CaI_2 que sur les chlorures. L'effet mis en évidence avec le méthane semble donc bien une caractéristique de l'adsorbant seul et non du couple adsorbat-adsorbant.

Revenons sur cette étude des énergies d'interaction perpendiculaire en introduisant à côté des nôtres les résultats de LARHER (1, 2) obtenus avec les gaz rares. Afin de pouvoir faire des comparaisons, nous opérerons sur les valeurs relatives des énergies, c'est-à-dire $\frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}}{\Delta u_{\perp}^{(\infty)}}$, $\Delta u_{\perp}^{(\infty)}$ étant utilisé de préférence à $u_{\perp}^{(\infty)}$ en raison de sa variation faible avec la température. En effet $\Delta u^{(\infty)} = h^{(\infty)} - u^{(\infty)}$, où $h^{(\infty)}$ représente l'enthalpie du gaz, et $\left(\frac{\partial \Delta u^{(\infty)}}{\partial T}\right)_p = c_p^{(g)} - c_p^{(s)}$. Or les capacités calorifiques des gaz, $c_p^{(g)}$, et des solides, $c_p^{(s)}$, sont voisines ; pour le méthane, $c_p^{(g)} = 4 R \approx 8 \text{ cal.mol}^{-1}$ et $c_p^{(s)} \approx 10 \text{ cal.mol}^{-1}$ à 80 K (10, 11). Les

variations de $\Delta u^{(\infty)}$ avec la température seront donc environ 5 fois plus faibles que celles de $u^{(\infty)}$. Si l'on compare $u^{(\infty)}$ et $\Delta u^{(\infty)}$ à 70 et 90 K, bornes de notre domaine d'investigation, on obtient en fait les valeurs du tableau 7. La variation de $\Delta u^{(\infty)}$ est suffisamment faible pour que nous puissions en pratique le considérer comme constant. Nous avons adopté $\Delta u^{(\infty)} = 2\,340 \text{ cal.mol}^{-1}$, (soit $\Delta u_{\perp}^{(\infty)} = \frac{1}{2} \Delta u^{(\infty)} = 1\,170 \text{ cal.mol}^{-1}$). Pour l'argon, le krypton et le xénon, nous avons adopté les valeurs suivantes (2) : 1 900, 2 600 et 3 800 cal.mol^{-1} respectivement.

	à 70 K	à 90 K	variation
$ u^{(\infty)} $ (cal.mol^{-1})	1 802	1 608	194
$\Delta u^{(\infty)}$ (cal.mol^{-1})	2 358	2 323	35

TABLEAU VI.7

Comparaison de la variation avec la température de
 $|u^{(\infty)}|$ et de $\Delta u^{(\infty)}$

Comme dans le cas du méthane, nous avons tenu compte de l'entropie pour calculer l'énergie d'interaction perpendiculaire, tout au moins dans les cas où nous disposons de sa valeur, à savoir celui de l'argon ($s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} = -1 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et celui du krypton ($s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} = 0$). Pour le xénon, nous avons arbitrairement adopté $s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} = 0$ puisque nous ne disposons pas de valeur expérimentale mais que nous savons que cette contribution à l'entropie est faible. Néanmoins, cette dernière valeur est probablement erronée par défaut.

La figure 3 représente l'ensemble des résultats expérimentaux. On y retrouve le fait que l'énergie croît, à adsorbat donné, quand on passe des chlorures aux bromures puis aux iodures, ce que nous avons discuté plus haut et dont nous avons vu que l'expression des forces de dispersion de LONDON pouvait rendre compte. Dans le cas du méthane, nous avons observé (fig. 2) que le comportement de NiCl_2 était quelque peu différent de celui des autres chlorures. Il semble qu'il en soit de même avec

Couple	$\langle T \rangle$ (K)	$RT \log \frac{\rho^{(\infty)}}{\rho^{(1)}}$ (cal.mol ⁻¹)	$T(s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)})$ (cal.mol ⁻¹)	$\Delta u_{\perp}^{(\infty)}$	$\frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}}{\Delta u_{\perp}^{(\infty)}}$	i (%)
Ar - CdCl ₂	74,5	557	- 75	950	0,665	0
Kr - NiCl ₂	75,7	495	0	1 350	0,367	- 13
CoCl ₂	75,3	465	"	"	0,344	- 13
FeCl ₂	75,1	443	"	"	0,328	- 12
CdCl ₂	84,3	506	"	"	0,375	- 5,4
CdBr ₂	88,3	628	"	"	0,465	- 2,9
CdI ₂	88,4	697	"	"	0,516	+ 4,2
PbI ₂	88,3	642	"	"	0,476	+ 11,8
Xe - NiCl ₂	90,3	422	0	1 890	0,223	- 19,5
FeCl ₂	90,3	336	"	"	0,178	- 18,6
CdCl ₂	90,4	322	"	"	0,170	- 12,6
CH ₄ - NiCl ₂	75,0	671	- 45	1 170	0,612	- 17,0
FeCl ₂	70,5	599	- 42	"	0,548	- 16,2
CdCl ₂	72,0	593	- 43	"	0,544	- 10,0
NiBr ₂	70,8	727	- 42	"	0,657	- 13,2
CdBr ₂	75,4	694	- 45	"	0,632	- 6,7
CoI ₂	73,4	763	- 45	"	0,691	- 7,3
FeI ₂	82,0	767	- 49	"	0,697	- 5,4
CdI ₂	90,1	771	- 54	"	0,705	- 0,7
CaI ₂	90,4	592	- 54	"	0,552	+ 4,9
PbI ₂	87,5	797	- 53	"	0,726	+ 6,6

TABLEAU VI.8

Energies d'interaction perpendiculaire. (Valeurs relatives aux gaz rares : réf. 1 et 2).

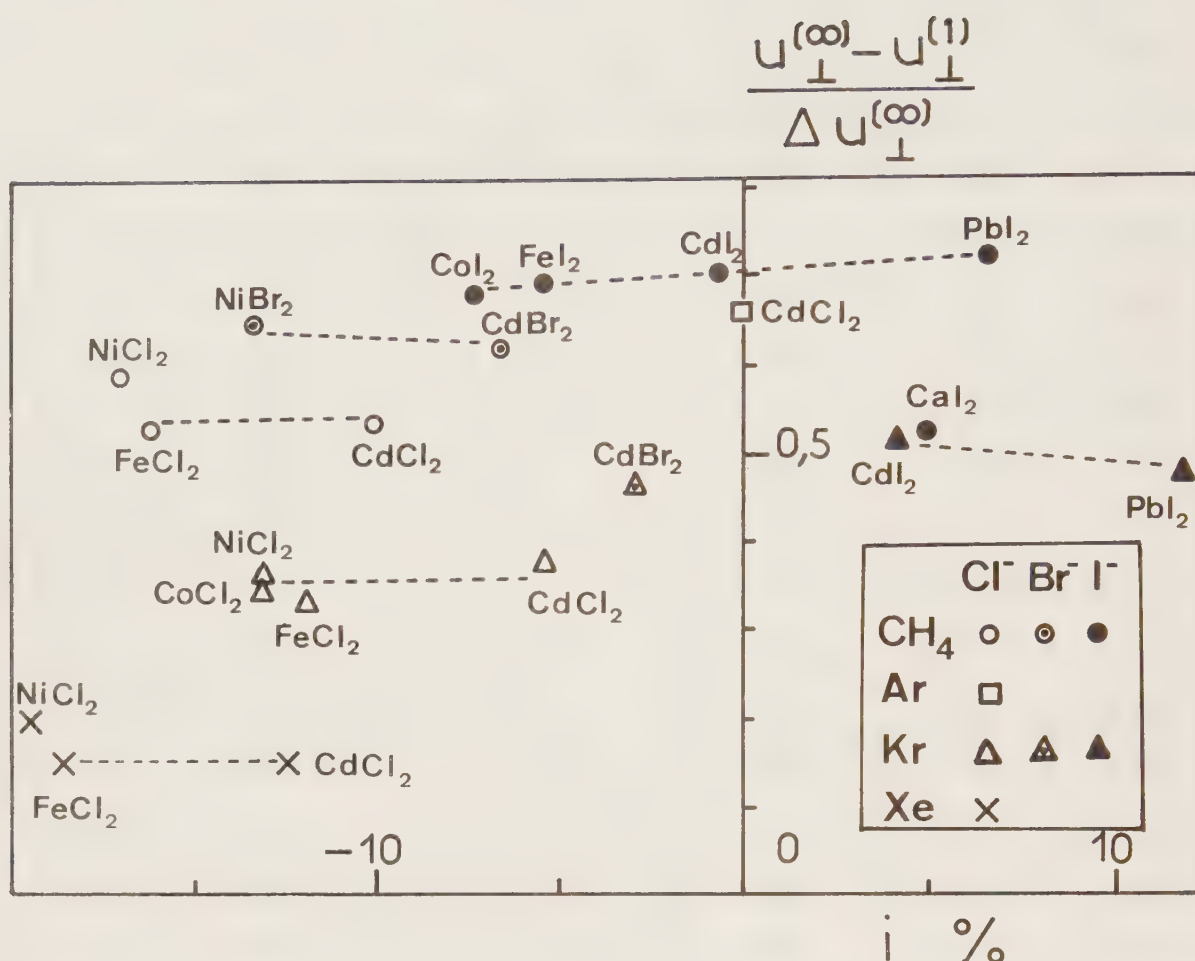


Fig. VI.3 : Energies d'interaction perpendiculaire avec CH_4 , Ar, Kr et Xe

le krypton et surtout avec le xénon. Cela relève-t-il du même type d'explication que pour CaI_2 ? Le nickel et le fer présentent en effet une certaine différence de leur caractère électro-positif (tableau 5), et nous avons vu qu'une croissance de l'électro-positivité semblait entraîner une décroissance des force de dispersion.

Toutefois cette différence semble trop faible pour expliquer le comportement de NiCl_2 . On peut remarquer incidemment que celui-ci possède un point de fusion anormalement élevé : 1001°C , contre 670 pour FeCl_2 et 724 pour CoCl_2 . Ceci est d'ailleurs en désaccord avec ce que pourrait laisser prévoir une électro-positivité plus faible et laisse peu de chance à l'interprétation ci-dessus qui convenait au cas de CaI_2 .

Essayons de voir si le comportement du méthane diffère significativement de celui des gaz rares et pour cela envisageons le cas de CdCl_2 , seul composé sur lequel ait été adsorbé le méthane et chacun des gaz rares. LARHER (1,2) a rendu

compte de la croissance de l'énergie d'interaction perpendiculaire dans le sens xénon, krypton, argon en utilisant, plutôt qu'une expression approchée de l'énergie de dispersion comme celle de LONDON ou de KIRKWOOD-MULLER, une formule empirique choisie parmi les différentes "règles de combinaison" (voir par exemple 3) qui ont été proposées.

Elle consiste à adopter pour énergie d'interaction adsorbat - adsorbant :

$$\epsilon (as) = \sqrt{\epsilon (a) \epsilon (s)} \quad [VI.4]$$

c'est-à-dire la moyenne géométrique des énergies de l'adsorbat $\epsilon (a)$ et de l'adsorbant $\epsilon (s)$. Avec nos notations, elle s'écrit :

$$|u_{\perp}(1)| = u_{\perp}^{(\infty)} \cdot u_{\perp}^{(s)} \quad [VI.5]$$

La grandeur que nous avons le plus souvent désignée sous le nom d'énergie d'interaction perpendiculaire est en fait $u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}$ qui devient, en tenant compte de l'équation précédente :

$$\begin{aligned} u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)} &= u_{\perp}^{(\infty)} - \sqrt{u_{\perp}^{(\infty)} \cdot u_{\perp}^{(s)}} \\ &= \sqrt{u_{\perp}^{(\infty)}} \left(\sqrt{u_{\perp}^{(s)}} - \sqrt{u_{\perp}^{(\infty)}} \right) \end{aligned} \quad [VI.7]$$

$u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}$ est, d'après cette équation, une fonction décroissante de $u_{\perp}^{(\infty)}$ dès que $u_{\perp}^{(\infty)} > \frac{1}{4} > u_{\perp}^{(s)}$ ce qui reste probablement toujours vrai. LARHER a effectivement observé que l'énergie d'interaction perpendiculaire des gaz rares sur les halogénures lamellaires était une fonction décroissante de leur énergie de sublimation. On peut observer sur le tableau 9 que le méthane semble faire exception

Adsorption sur CdCl ₂ de :	$\Delta u^{(\infty)}$ (cal.mol ⁻¹)	$\Delta u^{(\infty)}$ (cal.mol ⁻¹)	$\frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}}{\Delta u^{(\infty)}}$	$u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}$ (cal.mol ⁻¹)
Ar	1 900	950	0,665	632
CH ₄	2 340	1 170	0,544	636
Kr	2 700	1 350	0,375	506
Xe	3 800	1 900	0,15	285

TABEAU VI.9

L'énergie d'interaction perpendiculaire est une fonction décroissante de
l'énergie de sublimation

à la règle. D'ailleurs la situation expérimentale permettait de pressentir cette conclusion puisque les marches, dont la position, il convient de le noter, ne traduit pas la valeur de l'énergie mais plus précisément de l'énergie libre d'interaction perpendiculaire, ne se succèdent pas dans l'ordre que laisseraient prévoir les énergies de sublimation, les marches du méthane se situant à une pression relative plus basse. Ceci peut s'observer sur la figure 4 où nous avons tracé une isotherme d'adsorption en première couche de chacun des gaz, dans des conditions si possible comparables. Pour cela, nous avons choisi des isothermes déterminées à des températures réduites comparables, la réduction par rapport à la température critique tridimensionnelle (T_{3c}) ne donnant d'ailleurs pas forcément le même résultat que la réduction par rapport à T_{2c} . Dans le tableau 10 nous avons porté les températures, les températures réduites et les pressions relatives correspondantes de la 1ère transition de Ar, CH_4 , Kr et Xe sur CdCl_2 .

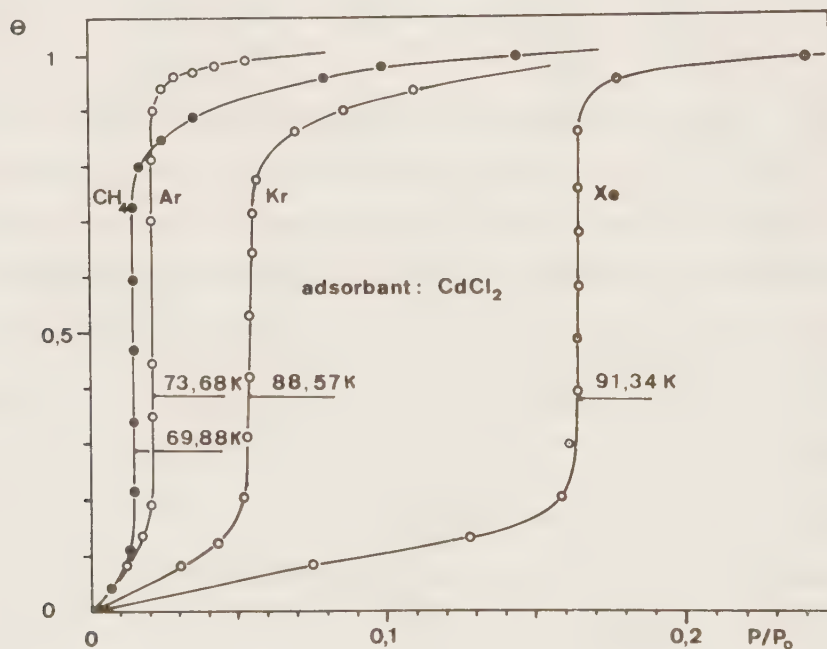


Fig. VI.4 : Condensation bidimensionnelle en première marche de CH_4 , Ar, Kr et Xe à des températures réduites voisines (sur 4 échantillons distincts de CdCl_2).

Adsorption sur CdCl_2 de :	$T_{2c}(\text{K})$	$T_{3c}(\text{K})$	$T(\text{K})$	$\frac{T}{T_{2c}}$	$\frac{T}{T_{3c}}$	$\frac{p}{p_o}(\%)$
Ar	78	150,4	73,68	0,94	0,49	2,11
CH_4	74,7	190,6	69,88	0,94	0,37	1,59
Kr	90	209,3	88,57	0,98	0,42	5,50
Xe	-	289,7	91,34	-	0,32	13,2

TABLEAU VI.10

Pressions relatives de première marche à des températures réduites comparables

La prise en considération de l'entropie d'interaction perpendiculaire à permis seulement de réduire l'écart observé (tableau 9) . Le comportement du méthane est donc différent de celui des gaz rares.

La plus grande énergie d'interaction perpendiculaire observée peut être mise sur le compte de plusieurs propriétés propres au méthane. Nous avons discuté, au chapitre précédent, l'existence, à la température de nos expériences, de la rotation de ses molécules. Bien qu'il ne nous ait pas paru utile de faire intervenir cet argument pour interpréter les valeurs de l'entropie observée, le phénomène de blocage de la rotation des molécules adsorbées pourrait intervenir ; ceci est rendu plausible par la symétrie ternaire des molécules de méthane, ternaire comme celle du plan adsorbant. Le moment octopolaire permanent du méthane, dont nous avons également au chapitre précédent mentionné l'existence, peut d'autre part être invoqué : son interaction avec le champ électrique superficiel de l'adsorbant pourrait provoquer un abaissement de la pression de condensation.

1.3 - Dilatation des Couches Adsorbées

1.3.1 - Etude de l'Entropie d'Interaction Latérale

Nous avons vu au chapitre II que, moyennant certaines approximations, on pouvait relier l'entropie d'interaction latérale à la dilatation de la couche adsorbée (relation II.11) :

$$s_{\parallel}^{(1)} - s_{\parallel}^{(\infty)} = K \frac{r_1 - r_0}{r_0} \quad \text{VI.8}$$

où r_0 est la distance intermoléculaire dans le solide et où $K = \frac{3}{2} \frac{\alpha v}{\chi}$ n'est fonction que de la nature du gaz utilisé, par l'intermédiaire de son coefficient de dilatation thermique α , de compressibilité isotherme χ et de son volume molaire v .

Il est donc nécessaire de séparer l'entropie globale, qui est rapportée au paragraphe I.1 (tableau 1), en ses contributions latérale (parallèle au plan de l'adsorbant) et perpendiculaire. Ceci n'est pas un problème simple et nous allons, pour l'aborder, rappeler les résultats de LARHER (1) avec le krypton.

Pour une incompatibilité nulle, c'est-à-dire quand les molécules de krypton se trouvent à leur distance optimale d'interaction, on peut supposer que leur entropie d'interaction latérale a la même valeur que dans le solide à la même température et donc que $s_{\parallel}^{(1)} - s_{\parallel}^{(\infty)} = 0$. Il s'ensuit que :

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)}$$

Or, nous avons déjà rappelé que pour $i = 0$, la valeur de l'entropie globale était nulle pour le krypton. Il vient donc :

$$s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} = 0$$

A partir de ce résultat, LARHER (2) calcule les entropies d'interaction latérale pour tous les couples Kr - adsorbant et l'application de la relation 8 ci-dessus le conduit à la conclusion que lorsque i est positif (Kr - CdI_2 , $i = 4,2\%$; Kr - PbI_2 , $i = 11,8\%$) la couche adsorbée se trouve en coïncidence avec l'adsorbant, les atomes de krypton étant localisés dans les puits de potentiel. Cette structure paraît raisonnable et valide la relation 8 entre l'incompatibilité et la dilatation.

Pour le méthane, nous l'avons également vu, la situation est moins simple puisque le minimum de la courbe d'entropie, pour $i = 0$, n'est pas nul. Nous sommes donc amenés à procéder différemment et à faire l'hypothèse que les molécules de méthane s'adsorbent dans les puits de potentiel de l'adsorbant lorsque l'incompatibilité est positive (ou très faiblement négative), comme c'était le cas pour le krypton. Ceci va nous permettre de calculer la contribution latérale à l'entropie globale, à l'aide de la relation [8] (où $K = 22 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour CH_4). On en déduira la valeur de la contribution perpendiculaire. Ainsi, on peut raisonnablement supposer que les molécules de méthane se trouvent dans les puits de potentiel de CdI_2 moyennant une

compression de 0,7%, dans ceux de CaI_2 et de PbI_2 moyennant une dilatation de 4,9 et 6,6 % respectivement. Les valeurs de la contribution perpendiculaire à l'entropie totale dans ces trois cas figurent dans le tableau 11. On constate qu'elles sont en accord correct entre elles, étant donnée la précision ($\pm 0,3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) sur la détermination des entropies, et ceci justifie à postériori la validité de l'hypothèse faite. La moyenne arithmétique conduit à :

$$s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)} = -0,6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Adsorbant	$\frac{r_1 - r_0}{r_0} = i$	$(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		
		$s^{(1)} - s^{(\infty)}$	$s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)}$	$s^{(1)} - s^{(\infty)}$
CdI_2	- 0,7 %	- 0,91	- 0,15	- 0,76
CaI_2	4,9 %	0,68	1,07	- 0,39
PbI_2	6,6 %	0,81	1,45	- 0,64

TABLEAU VI.11

Entropies d'interaction perpendiculaire dans les cas où l'on peut admettre
une coïncidence des réseaux adsorbant-adsorbat

Si l'on suppose maintenant que cette entropie d'interaction perpendiculaire du méthane est la même pour tous les adsorbants - ce qui n'est d'ailleurs pas du tout évident puisque les chlorures attirent nettement moins que les iodures et qu'à une énergie d'interaction perpendiculaire faible (cas du krypton par exemple, voir figure 3) semble correspondre une entropie plus élevée - on peut calculer rapidement la contribution latérale à l'entropie totale dans tous les autres cas, c'est-à-dire pour $i < 0$ et en déduire la dilatation $D = \frac{r_1 - r_0}{r_0}$ des couches adsorbées en utilisant la relation [8] :

$$D = \frac{s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)}}{22}$$

Les valeurs obtenues figurent dans le tableau 12 et la relation entre la dilatation et l'incompatibilité dimensionnelle est clairement mise en évidence par

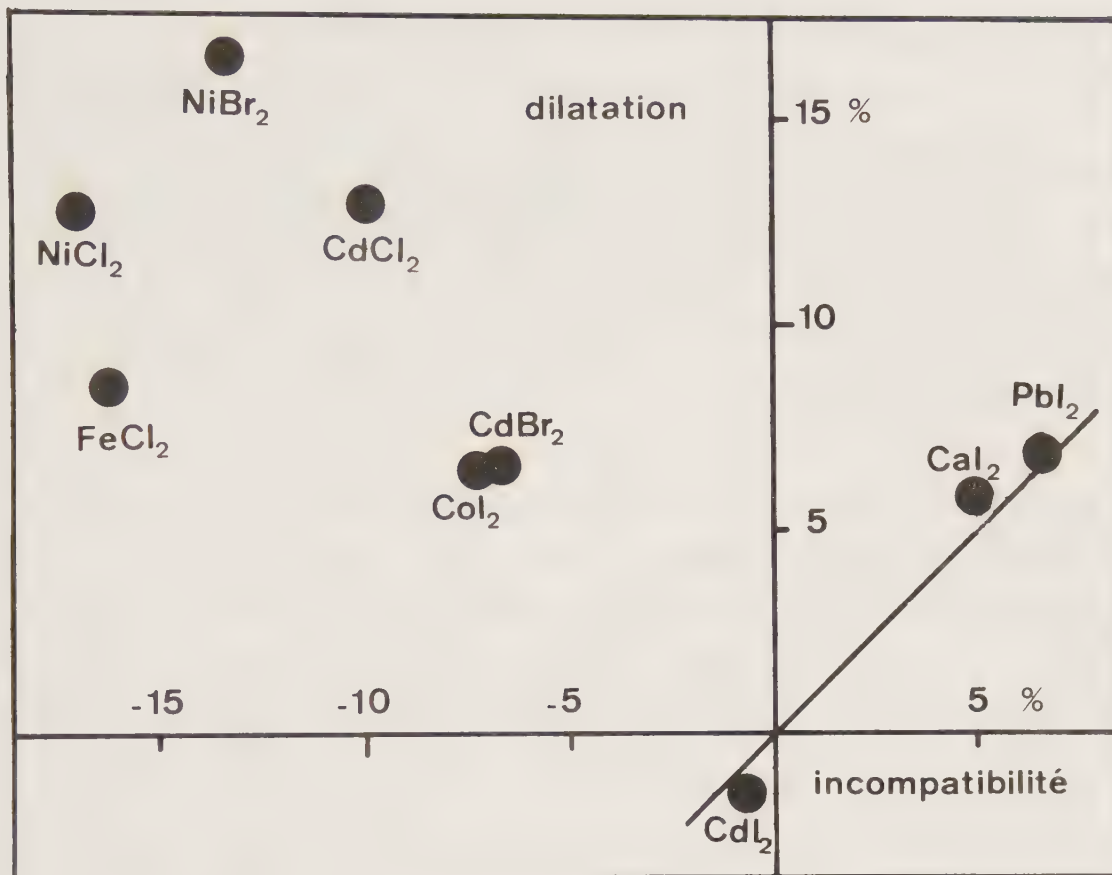


Fig. VI.5 : Dilatation linéaire déduite de l'entropie des premières couches de méthane adsorbé

Auparavant, nous allons pousser plus loin l'analyse de l'entropie d'interaction latérale en faisant l'hypothèse de l'existence d'une supermaille de molécules adsorbées. Celle-ci serait constituée de $(n - 1)^2$ molécules de méthane recouvrant exactement n^2 ions adsorbants, de telle sorte que chaque molécule située à une extrémité de la supermaille se trouve dans un puits de potentiel de l'adsorbant. La dilatation linéaire d'une telle couche adsorbée est :

$$D = \frac{n a - (n - 1) d}{(n - 1) d} \quad \text{VI.9}$$

qui peut s'exprimer en fonction de l'incompatibilité géométrique des réseaux

$$i = \frac{a - d}{d} : \quad D = \frac{n i + 1}{n - 1} \quad \text{VI.10}$$

Or, à partir de l'entropie, nous avons calculé la valeur de D. Nous pouvons donc accéder à n à l'aide de l'équation 10 qui peut s'écrire :

$$n = \frac{1 + D}{D - i} \quad \text{VI.11}$$

en remarquant que n sera l'entier pour lequel la dilatation calculée par la relation 10 sera la plus proche de la dilatation "expérimentale", calculée à partir de l'entropie (tableau 12). Les valeurs de n ainsi obtenues figurent dans le tableau 13 où l'on peut comparer les valeurs de D recalculées à partir de n mais aussi de n - 1 et n + 1, aux valeurs expérimentales.

CH ₄ sur	i (%)	D exp (%)	n	D calculé en prenant pour n :		
				n - 1	(%) n	n + 1
NiCl ₂	- 17,0	12,8	4	24,5	10,7	3,8
FeCl ₂	- 16,2	8,7	4	25,7	11,7	4,8
NiBr ₂	- 13,2	16,2	4	20,0	15,7	8,5
CdCl ₂	- 10,0	13,1	5	20,0	12,5	8,0
CoI ₂	- 7,3	6,3	8	8,2	5,9	4,3
CdBr ₂	- 6,7	6,4	9	6,6	5,0	3,7

TABLEAU VI.13

Nombre n calculé à partir des valeurs expérimentales de l'entropie des premières couches ;
n² est le nombre d'ions adsorbant recouverts par la supermaille de méthane adsorbé.

La principale remarque qu'appelle l'examen du tableau 13 est la décroissance régulière de n lorsque l'incompatibilité devient de plus en plus négative. Ceci avait déjà été observé pour les gaz rares (1, 2) et interprété de manière qualitative simple. Nous allons revenir sur cette interprétation et la préciser en envisageant le cas d'un modèle unidimensionnel.

1.3.2 - Etude d'un Modèle Unidimensionnel

Il est nécessaire, en premier lieu, d'estimer la différence d'énergie potentielle entre deux molécules situées l'une dans un puits de potentiel, l'autre sur le sommet d'un atome de l'adsorbant. LARHER (1) a utilisé dans le même but le potentiel de GUGGENHEIM et Mc GLASHAN (12) qui est de la forme :

$$w = -\epsilon + \chi \left(\frac{r+r_0}{r_0} \right)^2 - \alpha \left(\frac{r-r_0}{r_0} \right)^3 + \beta \left(\frac{r-r_0}{r_0} \right)^4$$

au voisinage de son minimum et

$$w = -\lambda \left(\frac{r_0}{r} \right)^6$$

pour $r \geq 1,4 r_0$, où r_0 est la distance pour laquelle w est minimum. La valeur des constantes ϵ , χ , α , β , λ et r_0 a été donnée par Mc GLASHAN (13) pour l'argon. Pour le méthane, ces grandeurs ne sont pas connues et nous supposerons que les potentiels de ces deux gaz sont liés par une loi d'états correspondants ; en coordonnées réduites $\frac{r}{r_0}$, $\frac{w}{\epsilon}$, ils seront donc représentés par une même courbe, que nous avons reproduit sur la figure 6. Nous supposerons enfin que le potentiel d'interaction méthane - adsorbant égale le potentiel méthane - méthane représenté par cette courbe. A partir de ces hypothèses LARHER a fait le calcul dans le cas d'un réseau bidimensionnel (1) ; nous allons le refaire rapidement dans le cas d'une chaîne linéaire, la côte d'un atome adsorbé dans un puit P étant fonction de sa dimensionnalité. Nous faisons le calcul dans le cas moyen où les paramètre a de l'adsorbant et d de l'adsorbat sont identiques (fig. 7). On calcule facilement les distances d'interaction entre premiers et seconds voisins :

$$\begin{aligned} PB = PC &= a = r_0 \\ PA = PD &= a \sqrt{3} = 1,73 r_0 \\ SF &= a = r_0 \\ SE = SG &= a \sqrt{2} = 1,41 r_0 \end{aligned}$$

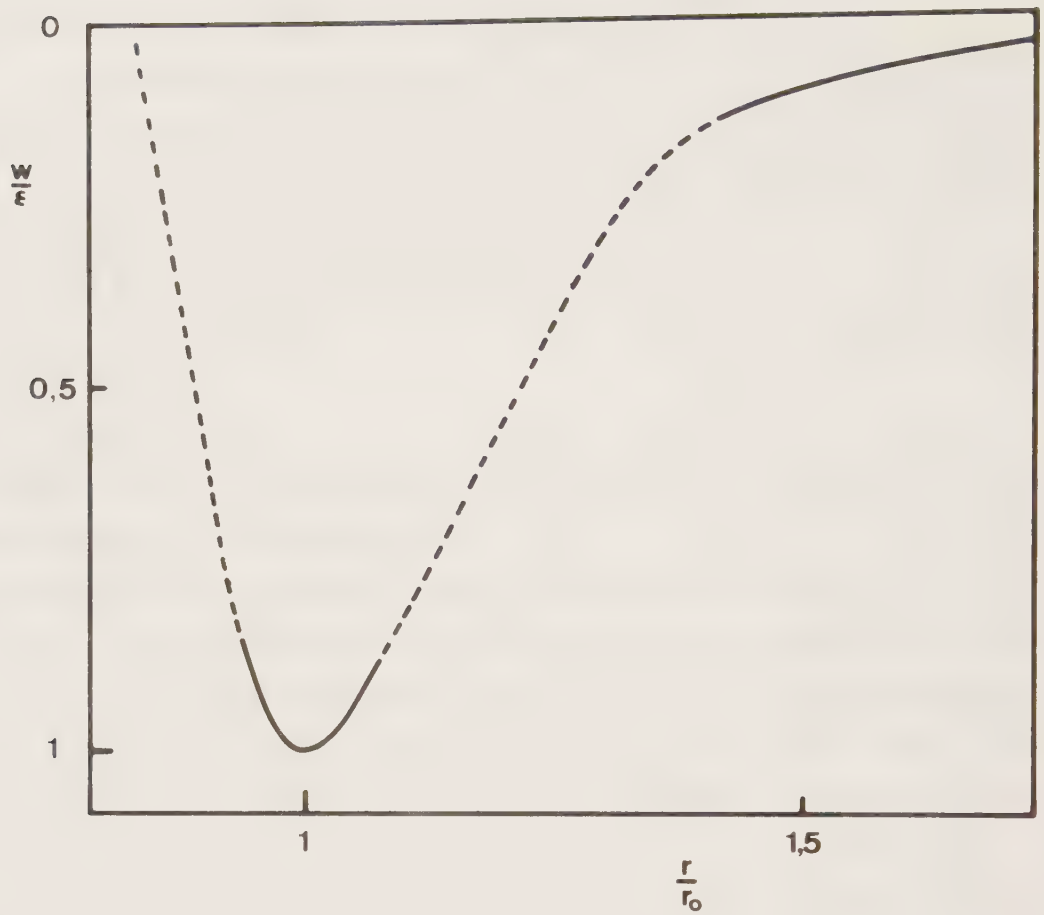


Fig.VI.6 : Energie potentielle d'interaction entre deux atomes distants de r

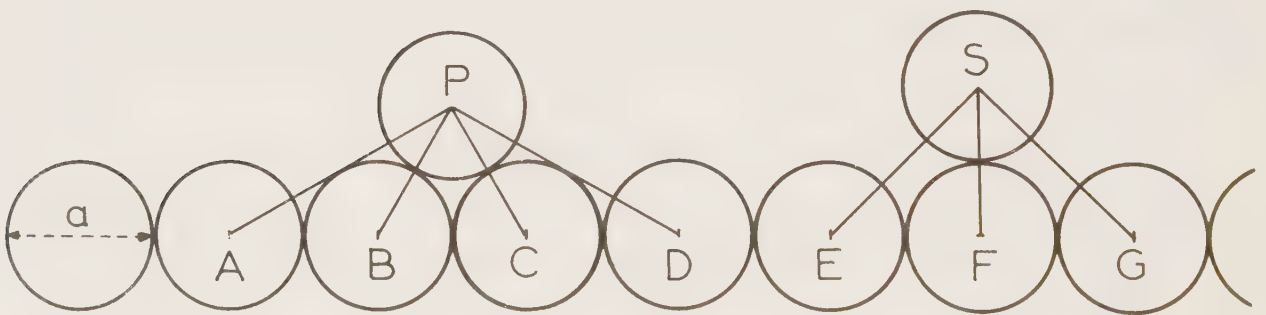


Fig.VI.7 : Adsorption en deux positions extrêmes d'un réseau unidimensionnel

A l'aide de la figure 6, on en déduit les énergies potentielles :

$$\left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_{PB} = \left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_{PC} = \left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_{SF} = 1$$

$$\left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_{PA} = \left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_{PD} \approx \frac{1}{16}$$

$$\left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_{SF} = \left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_{SG} \approx \frac{1}{4}$$

Les énergies potentielles réduites valent donc pour chacun de ces points, en tenant compte des premiers et seconds voisins :

$$\left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_P \approx 2,125$$

$$\left(\frac{w}{\varepsilon}\right)_S \approx 1,25$$

La différence relative est de 41 %. En se reportant à la courbe de potentiel, on constate que pour obtenir la même diminution de l'énergie potentielle, il faut écarter les deux molécules de 18 % environ. Dans le cas d'un réseau bidimensionnel, LARHER (1) avait obtenu le même résultat. On peut conclure à nouveau que la position S est énergétiquement très défavorable.

Nous allons maintenant établir une relation entre l'incompatibilité dimensionnelle i (pour $i < 0$) et la dilatation $D = \frac{r - r_0}{r_0}$ dans le cas d'un réseau unidimensionnel en remarquant que, si la position S est défavorable, on peut raisonnablement admettre qu'il existe de part et d'autre de S un domaine qui, lui aussi, est énergétiquement défavorable. Le centre de la molécule adsorbée ne pourra donc se trouver que dans un domaine de largeur δ de part et d'autre du puits de potentiel. La situation qui s'ensuit est représentée schématiquement par la figure 8, les molécules adsorbées étant supposées incompressibles. La "supermaille" $M_1 M_2$ contient $n - 1$ molécules de diamètre d et recouvre exactement n molécules de diamètre a .

La dilatation, nous l'avons vu éq. 11 s'exprime en fonction de n :

$$n = \frac{1 + D}{D - i} \quad \text{VI.11}$$

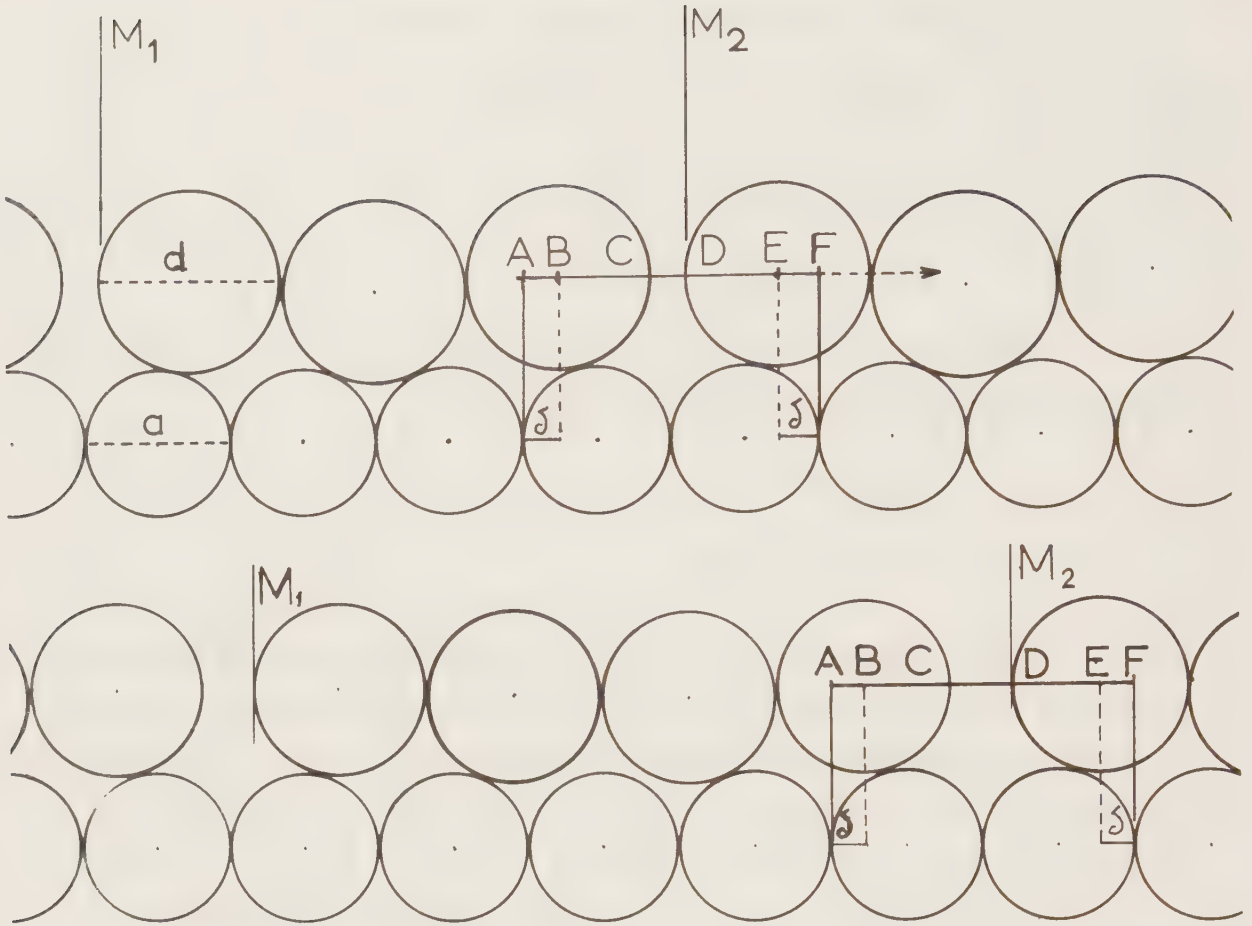


Fig. VI.8 : Représentation schématique de l'adsorption sur une chaîne linéaire avec incompatibilité géométrique négative. En haut : n pair, en bas : impair

Le nombre n peut d'autre part être relié à l'incompatibilité; en s'aidant de la figure 8, on écrit que :

$$n a = (n - 1) d + |\overline{CD}|$$

où $|\overline{CD}|$ représente la longueur de la lacune. Celle-ci peut être évaluée géométriquement :

$$|\overline{CD}| = |\overline{AF}| - |\overline{AB}| - |\overline{BC}| - |\overline{DE}| - |\overline{EF}|$$

Si l'on remarque en outre que les segments AB et EF ont une longueur x telle que $0 < x \leq \delta$, on a

$$\overline{CD} = 2a - d - 2x \geq 2a - d - 2\delta$$

$$\text{donc } na \geq (n-1)d + 2a - d - 2\delta$$

n est un nombre entier qui varie par pas de 1 et, de ce fait, le nombre cherché est le plus grand entier tel que :

$$n \leq \frac{2(a-d) - 2\delta}{a-d}$$

Si l'on introduit l'incompatibilité $i = \frac{a-d}{d}$, il vient

$$n \leq 2 - \frac{2\delta}{a} - \frac{1}{i} \cdot \frac{2\delta}{a}$$

Il paraît physiquement raisonnable d'admettre que la largeur δ du domaine énergétiquement favorable est proportionnelle à la taille de la molécule adsorbante, c'est-à-dire que $\frac{\delta}{a} = \text{constante}$. Si l'on pose $\Delta = \frac{2\delta}{a}$, avec $0 < \Delta < 1$, il vient :

$$n \leq 2 - \Delta - \frac{\Delta}{i} \quad \text{VI.12}$$

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de remarquer que si n est le plus grand entier répondant à la condition [12], il est aussi le plus petit entier tel que :

$$n+1 \geq 2 - \Delta - \frac{\Delta}{i} \quad \text{VI.13}$$

Si l'on rapproche les expressions [11] et [12], on obtient :

$$D \geq \frac{i^2(2-\Delta) + i(1-\Delta)}{i(1-\Delta) - \Delta} \quad \text{VI.14}$$

La valeur maximum de la dilatation correspond évidemment à :

$$D_{\min} = \frac{i^2(2-\Delta) + i(1-\Delta)}{i(1-\Delta) - \Delta} \quad \text{VI.14'}$$

Si l'on rapproche maintenant les expressions [11] et [13], on obtient :

$$D \leq - \frac{1-\Delta}{\Delta} i \quad \text{VI.15}$$

et la valeur maximum de la dilatation, $D_{\max}$, correspond au cas de l'égalité :

$$D_{\max} = - \frac{1 - \Delta}{\Delta} i \quad [\text{VI.15}']$$

A l'intérieur du domaine compris entre $D_{\min}$ et $D_{\max}$, n varie par valeurs entières et la dilatation est une fonction linéaire de l'incompatibilité [éq. 10] :

$$D = \frac{n i + 1}{n - 1} \quad (\text{avec } i < 0 \text{ et } D > 0)$$

Les trois fonctions D , $D_{\min}$ et $D_{\max}$ sont représentées sur la figure 9 qui a été tracée en prenant $\Delta = 0,435$, cette valeur numérique n'ayant d'autre justification que de conduire à des valeurs de D et de n voisines des valeurs expérimentales (tableau 13).

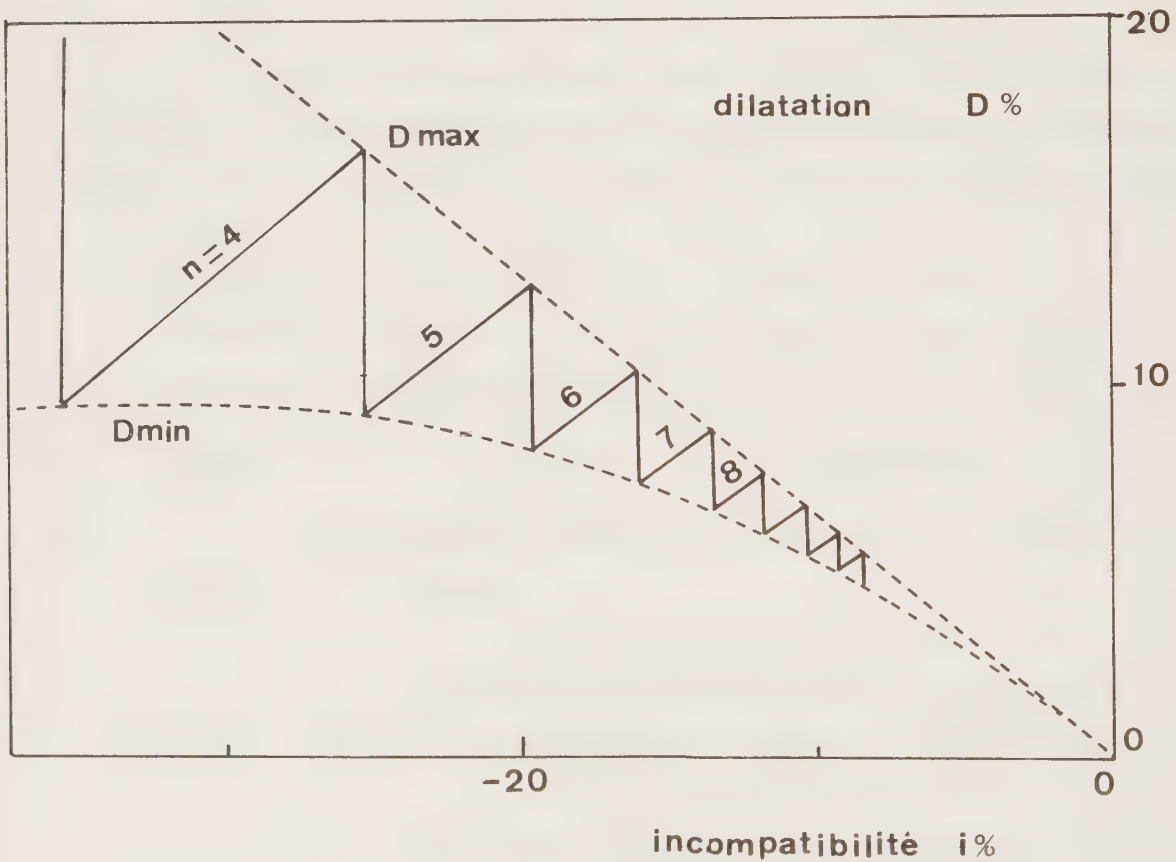


Fig. VI.9 : Relation entre la dilatation et l'incompatibilité dans le modèle unidimensionnel

Si l'on considère d'abord l'allure générale de la figure 9, on constate que notre modèle rend compte qualitativement des résultats expérimentaux. On constate d'autre part que la dimension de la supermaille (nombre n) décroît régulièrement quand i croît. C'est également ce que l'on avait observé expérimentalement (tableau 13). Il est toutefois un point où se présente une difficulté : quand on passe de FeCl_2 ($i = -16,2\%$) à NiCl_2 ($i = -17,0$) on observe une croissance brutale de la dilatation (fig. 5) à n constant ($n = 4$). Si le modèle unidimensionnel est capable de rendre compte de cette brusque augmentation, en raison de la variation discontinue de D avec n (fig. 9), il implique par contre une décroissance de n de une unité, ce qui n'est pas le cas pour FeCl_2 et NiCl_2 . Le mode de calcul de la valeur expérimentale de n peut être mis en cause ; en effet, à partir de l'entropie d'interaction latérale de la couche nous avons calculé la dilatation, d'où nous avons déduit, à l'aide de la relation [11], le nombre entier n qui satisfaisait le mieux à la relation [10] : $D = \frac{ni + 1}{n-1}$. De la relation [11] : $n = \frac{1 + D}{D - i}$, il vient en fait $n = 4,36$ pour FeCl_2 et $n = 3,78$ pour NiCl_2 . Par suite, une erreur faible sur l'entropie de la couche adsorbée sur l'un ou l'autre de ces corps pourrait effectivement conduire à une différence de une unité sur la valeur de n . L'origine de ce désaccord peut toutefois être le fait du modèle linéaire, trop simple pour rendre compte de la totalité des résultats réels ; on conçoit en effet que la transposition à deux dimensions des conclusions obtenues en une, soit quelque peu hasardeuse. On pourrait espérer obtenir des résultats homologues à partir d'un modèle plan, mais la résolution du problème de géométrie qui se pose alors est loin d'être évidente. Les auteurs d'études parfois très élaborées s'en sont d'ailleurs le plus souvent tenus à des modèles unidimensionnels pour aborder en particulier l'étude des dislocations dans les cristaux dont notre problème se rapproche (voir par exemple réf. 14). L'interprétation qualitative des conclusions expérimentales que permet le modèle que nous avons utilisé, pour rudimentaire qu'il soit, suffit de toutes façons à le justifier. On peut terminer en notant que la variation discontinue de D avec i (fig. 9) avait été remarquée par LARHER (1, 2) à partir d'expériences faites avec le xénon et dont les conclusions sont rappelées dans le tableau 14.

Xe sur	i (%)	n	D
CdCl ₂	- 12,4	5	7 %
FeCl ₂	- 18,6	4	9 %
NiCl ₂	- 19,5	4	5 %

TABLEAU VI.14

Nombre n d'ions adsorbant recouverts par la supermaille de xénon adsorbé. Résultats de LARHER (12)

L'ensemble du paragraphe 3 : "Dilatation des Couches Adsorbées", a permis de se faire une idée de ce que peut être la structure de la première couche de méthane adsorbé et du rôle prédominant qu'y joue le relief de la surface adsorbante. Cette analyse ne constitue évidemment qu'un des moyens d'approche. La diffraction d'électrons lents par exemple, qui a permis à LANDER et MORRISON (15) de mettre en évidence des structures bidimensionnelles organisées à la surface du graphite, en est un autre, fort élégant ; son application au méthane pose néanmoins des problèmes en raison du domaine de pression limité auquel il est possible d'opérer par cette technique ($< 10^{-4}$ torr), les tensions de vapeur de méthane en équilibre avec les premières marches étant toujours supérieures à 10^{-3} torr aux températures auxquelles nous avons travaillé.

II - ETUDE DES COUCHES ADSORBÉES A PARTIR DE LA DEUXIEME

Notre information dans ce domaine est limitée à quatre réseaux d'isothermes complètes : CH₄ sur FeCl₂, CdCl₂, CdBr₂ et PbI₂ (figures V 12 à 15), ce qui ne permettra pas de comparaisons aussi nombreuses que pour la première couche. La précision des mesures sera en général meilleure puisque les pressions, toujours supérieures à 2 torrs ($1 \text{ torr} = 133,3 \text{ N/m}^2$) ont été déterminées au manomètre à huile, dont nous avons fait remarquer, au chapitre II, la précision. Par contre, lorsque l'on comparera l'énergie ou l'entropie relative à la couche adsorbée, à la même grandeur relative au méthane solide, et dans la mesure où la première aura tendance à tendre vers la seconde, la différence observée risquera d'être assortie d'une incertitude relative parfois élevée. On peut ajouter qu'une source d'erreur

peut apparaître vers les hautes pressions relatives, en raison des possibilités de condensation intergranulaire et des difficultés que l'on éprouve parfois à obtenir un équilibre stable, qui en résultent. Nous avons signalé ce problème au chapitre précédent.

11.1 - Contribution Energétique et Entropique à la Pression de Transition

Comme pour les premières marches, nous séparons les contributions énergétiques et entropiques $u^{(\infty)} - u^{(n)}$ et $s^{(n)} - s^{(\infty)}$, que nous pouvons également présenter sous la forme de différences relatives : $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{u^{(\infty)}}$ et $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ (tableau 15). Il est important de remarquer que dans deux cas sur quatre en 2^e couche et dans tous les autres cas au-delà, l'énergie de la couche est en valeur absolue inférieure à celle de la couche la plus dense de CH₄ solide à la même température. L'adsorption ne se produit alors qu'en raison de l'existence du terme entropique, ce qui en souligne une nouvelle fois l'importance. Notons que cet état de choses induit un comportement assez original des isothermes : la pression relative des marches décroît quand la température augmente. Ce phénomène est assez peu fréquent, mais on peut citer au moins un autre exemple : celui de l'adsorption du krypton sur LiF (16), pour lequel la première transition a lieu à une pression relative de 0,55 à 78 K alors qu'elle est de 0,44 à 90 K.

Sur la figure 10 nous avons porté les valeurs des différences relatives des énergie et entropie des couches successives avec la couche d'ordre infini : $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$ et $\frac{s^{(\infty)} - s^{(n)}}{s^{(\infty)}}$. On peut observer que la situation est loin d'être simple et, comme aucune règle générale ne semble se dégager, il est difficile de donner une interprétation de l'ensemble de nos résultats. Il faut souligner que la dispersion apparente peut difficilement être mise sur le compte des erreurs expérimentales puisque, nous l'avons dit, les conditions expérimentales sont plus satisfaisantes qu'en première couche (pressions plus élevées, appareil à manomètre à huile). Les valeurs élevées des différences d'entropie, souvent plus de 10% soit plus de 1 cal.mol⁻¹.K⁻¹, sont inattendues.

Adsorbant :	FeCl ₂	CdCl ₂	CdBr ₂	PbI ₂
$u^{(\infty)} - u^{(2)} \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}$	- 32	41	45	- 49
$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{u^{(\infty)}} \text{ (%)}$	- 1,8	2,3	2,6	- 2,9
$s^{(2)} - s^{(\infty)} \text{ (cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$	1,56	0,85	1,13	2,11
$\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} \text{ (%)}$	13,1	7,1	9,1	16,6
$u^{(\infty)} - u^{(3)} \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}$	- 27	- 42	- 110	- 115
$\frac{u^{(\infty)} - u^{(3)}}{u^{(\infty)}} \text{ (%)}$	- 1,6	- 2,4	- 6,4	- 6,8
$s^{(3)} - s^{(\infty)} \text{ (cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$	0,68	0,79	1,80	1,78
$\frac{s^{(3)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} \text{ (%)}$	8,1	6,6	14,6	14,0
$u^{(\infty)} - u^{(4)} \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}$	- 14	-	- 179	-
$\frac{u^{(\infty)} - u^{(4)}}{u^{(\infty)}} \text{ (%)}$	- 0,8	-	10,4	-
$s^{(4)} - s^{(\infty)} \text{ (cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$	0,30	-	2,42	-
$\frac{s^{(4)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} \text{ (%)}$	2,5	-	19,6	-

TABLEAU VI.15

Energie et entropie des n^{èmes} couches adsorbées (n = 2, 3, 4)

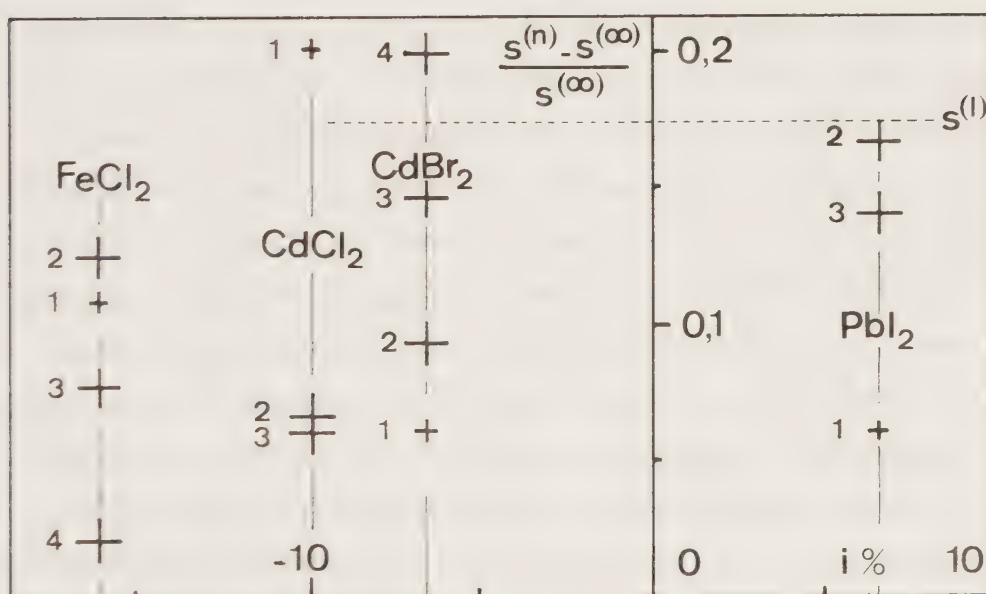
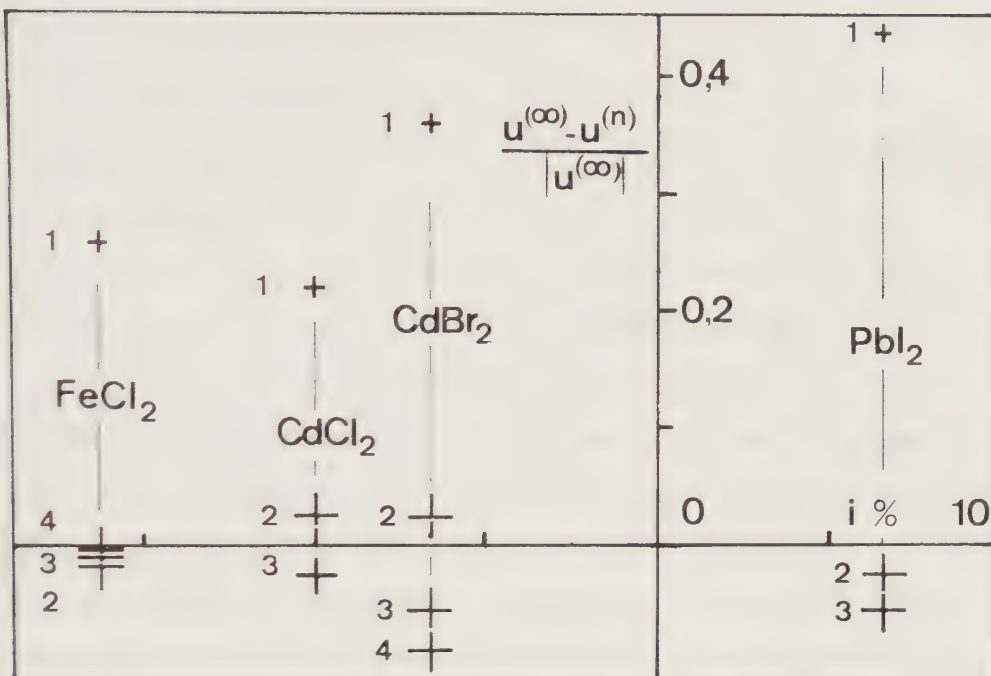


Fig. VI. 10 : Energie et entropie des couches adsorbées successives

Si, comme il paraît logique, l'entropie d'interaction perpendiculaire de la dernière couche adsorbée tend vers celle de la couche de méthane solide quand le nombre de couches augmente, toute l'entropie observée provient de l'interaction latérale. On est alors conduit, conformément à l'équation [8], à la conclusion que les troisièmes couches par exemple, sont dilatées linéairement de :

3,1 % pour FeCl_2

3,6 % pour CdCl_2

8,2 % pour CdBr_2

8,1 % pour PbI_2

Ce résultat est tout à fait crédible dans les deux premiers cas, puisque les premières couches étaient dilatées respectivement de 8,7 et 13,1 % ; on tendrait donc bien vers la structure d'une couche de méthane solide. La valeur de l'entropie obtenue en quatrième couche sur FeCl_2 semble le confirmer : la dilatation y serait alors de 1,4% seulement, ce qui compte tenu des incertitudes expérimentales, n'exclue pas l'identité des couches 4 et ∞ . Dans les deux autres cas, par contre, les dilatations calculées paraissent franchement irréalistes puisqu'elles sont supérieures à celle de la première couche correspondante : 5,6 et 6,7 % respectivement. On est alors amené à se demander si la comparaison de la $n^{\text{ème}}$ couche adsorbée ($n \geq 1$) à la couche compacte de méthane solide est toujours judicieuse. Il y a lieu de se poser cette question pour deux raisons. D'une part certains auteurs ont mis en évidence un comportement "massique" de la phase adsorbée pour des épaisseurs encore faibles, comportement qui a été interprété comme une fusion: MORRISON et al avec l'argon (17) et l'azote (18) ou DENNIS et al (19) avec le méthane et l'argon ont en effet observé que la capacité calorifique de la phase adsorbée présente un maximum en fonction de la température, qui, lorsque l'épaisseur de la phase adsorbée croît, se rapproche de la température de fusion normale, tandis que sa hauteur augmente. Ce type de comportement massique intervient nettement à partir de $n = 3$, la température du pic thermique est alors inférieure d'une dizaine de degrés à celle du point de fusion. D'autre part, il se trouve que nos expériences ont été faites à des températures moyennes qui sont peu éloignées de la température de fusion du méthane ($T_f = 90,6 \text{ K}$) puisqu'elles sont, en troisième couche :

76,1 K pour FeCl_2

76,7 K pour CdCl_2

79,5 K pour CdBr_2

82,5 K pour PbI_2

Comme il est remarquable que les deux points pour lesquels les interprétations antérieures ne semblent pas convenir sont, précisément ceux qui correspondent aux températures moyennes les plus élevées, on peut se demander si la phase adsorbée n'a pas, dès la 3ème couche, un comportement voisin de celui du liquide. On aurait alors comparé l'entropie de la couche adsorbée à celle, trop faible, du solide ; ceci expliquerait les valeurs élevées obtenues dans les deux derniers cas (CdBr_2 et PbI_2). L'entropie de fusion du méthane est $2,48 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (11) dont on peut remarquer en passant la valeur faible, caractéristique des cristaux dits "globulaires" ou "plastiques" (20, 21) (elle vaut $3,39 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour Ar, Kr et Xe, réf. 22). L'entropie du liquide est donc supérieure de 17,4 % à celle du solide et l'on peut voir sur la figure 10 que les entropies observées en 3ème couche pour CdBr_2 et PbI_2 se rapprochent de celle du liquide. Le point correspondant à la quatrième couche de CdBr_2 est étonnant, mais en raison des difficultés que l'on a dans cette région à obtenir l'équilibre, on pourrait mettre ce résultat sur le compte des erreurs expérimentales, d'autant plus qu'il a été déterminé à partir de mesures réparties sur un intervalle de 3 Kelvins seulement. Néanmoins, il n'est pas totalement exclu que l'entropie de la 4ème couche soit supérieure à celle du liquide, comme celle des premières est supérieures à celle du solide.

Nous n'avons pas étudié en détail chaque résultat expérimental et, en particulier, nous avons négligé les points relatifs aux deuxième couches, car nous ne disposons pas d'interprétation susceptible d'en rendre compte.

Ce passage à un état liquide, dont nous avons envisagé l'existence, permet d'éclairer un peu la situation, mais il est difficile d'aller plus loin dans les interprétations tant que l'on ne dispose pas d'un plus grand nombre de résultats pour $n > 1$ et plus particulièrement dans un domaine de température voisin du point de fusion de l'adsorbat utilisé.

11.2 - Décroissance de l'Energie Potentielle avec la Distance

Nous avons pu calculer la valeur de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant pour la première couche. En faisant de même pour les suivantes, nous serons en mesure de proposer une valeur de l'exposant x de la loi d'interaction en $1/r^x$ entre molécule adsorbée et de l'adsorbant. Au chapitre II nous avons abouti à la relation 11.12 :

$$x = 3 + \log \frac{\Delta \epsilon^{(n)}}{\Delta \epsilon^{(n')}} / \log \frac{n'}{n} \quad \text{VI.16}$$

$$\text{où} \quad \Delta \epsilon^{(n)} = u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(n)} = RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$$

A partir des valeurs de $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$ (dédites des tableaux V.13 à 16) nous avons calculé les valeurs de x en comparant deux à deux les couches successives. Celles-ci figurent dans le tableau 16.

CH ₄ sur	valeur de x obtenue en comparant les couches:		
	1 et 2	2 et 3	3 et 4
PbI ₂	5,7	6,3	-
CdBr ₂	5,4	6,4	6,3
CdCl ₂	5,5	7,1	-
FeCl ₂	5,8	6,1	6,2

TABLEAU VI.16

Exposants x de la loi d'interaction en $1/r^x$

En première couche, là où les approximations faites sont, comme nous l'avons vu au chapitre II, les moins bonnes, les valeurs de x obtenues sont à la fois relativement dispersées et faibles. Elles sont très voisines de celles que LARHER (1) et MAURICE (23) ont calculées à partir de leurs résultats qui concernent l'adsorption des gaz rares sur les halogénures lamellaires et le zinc. Dès que n'intervient plus la première couche, les résultats conduisent dans tous les cas sauf celui de CdCl₂ sur lequel nous reviendrons, à une valeur voisine de 6,3. C'est la valeur obtenue par LARHER (1) qui analysait

ses résultats, ceux de MAURICE (23) et ceux de THOMY (24) concernant l'adsorption des gaz rares et du méthane sur le graphite. La répétition quasi-systématique de cette valeur ne permet évidemment pas pour autant de proposer pour l'interaction entre molécules une loi différente de celle en $1/r^6$, qu'elle étaye plutôt. Le mode de calcul et les approximations qui permettent d'aboutir à la relation [16] peuvent être invoquées pour justifier le désaccord apparent (1). Néanmoins, ces approximations (somme remplacée par une intégration, terme répulsif négligé notamment), semblent tout à fait légitimes pour les troisièmes et quatrièmes couches pour lesquelles une valeur identique est obtenue. Nous ne pouvons malheureusement pas en préciser pour l'instant l'origine.

Dans le cas de CdCl_2 , la valeur 7,1 obtenue pour l'exposant x ne peut provenir d'une erreur expérimentale, puisque, pour obtenir $x = 6,3$, il faudrait que la deuxième marche par exemple se trouve à une pression relative de 60,5% au lieu de 56,3%, soit, à la température médiane, une erreur quelque 50 fois supérieure à notre erreur aléatoire. La figure 11 illustre schématiquement ce comportement original de CdCl_2 par rapport à FeCl_2 (position de la 2ème marche inversée).

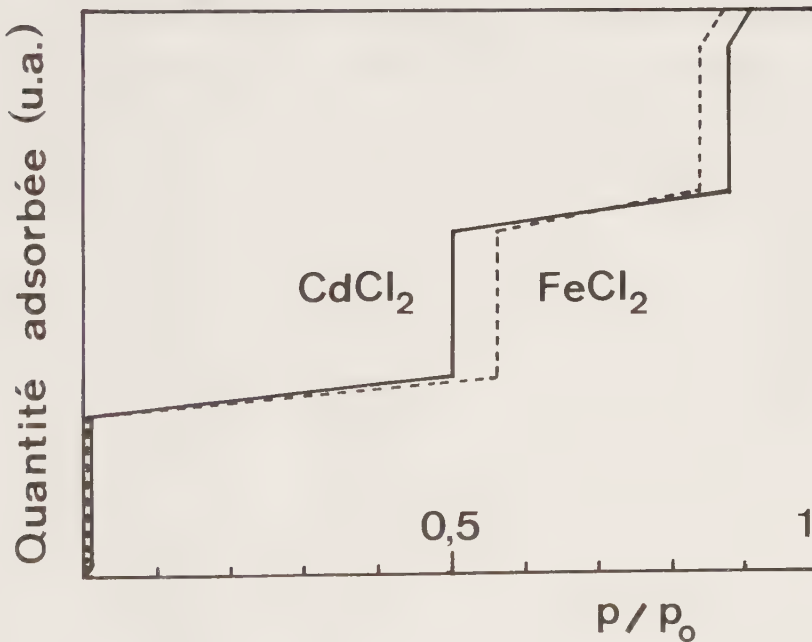


Fig. VI.11 : Position relative des marches de CH_4 sur FeCl_2 et CdCl_2

L'interprétation de ce genre d'anomalie, que LARHER (1) a déjà rencontré avec le krypton sur PbI_2 pour les marches 1 et 2 ($x = 7,0$) et sur CdBr_2 pour les marches 2 et 3 ($x = 6,8$) ne nous apparaît pas clairement. On peut toutefois noter que, dans le calcul qui conduit à la relation [16], nous avons supposé l'équidistance des couches adsorbées. Cette hypothèse peut ne pas être vérifiée : si, par exemple, la couche sous-jacente était dilatée, les molécules adsorbées dans les puits de potentiel se trouveraient à une distance d'interaction moindre et l'on observerait un abaissement de la pression de transition comme pour CdCl_2 en 2ème marche (fig. 11). En raison de la valeur de l'exposant x , une faible variation de l'épaisseur de la couche pourrait provoquer une variation sensible de la pression de marche ; on ne comprend toutefois pas très bien pourquoi ce phénomène n'interviendrait que dans quelques cas isolés.

L'interprétation des résultats obtenus au-delà des premières marches laisse en suspens un grand nombre de questions. Il faudrait pour y répondre disposer d'une information expérimentale plus vaste dont l'acquisition est rendue difficile par l'excellente qualité des surfaces exigées, mais aussi par la durée des expérimentations qu'impose la détermination d'un nombre suffisant d'isothermes complètes.

CHAPITRE VI

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

DEUXIEME PARTIE

PHENOMENES CRITIQUES BIDIMENSIONNELS

I - GENERALITES SUR LES PHENOMENES CRITIQUES

La continuité des états liquide et gazeux est connue depuis que CAIGNARD DE LA TOUR (25) a découvert le point critique de l'éther éthylique en 1822. Près de cinquante ans plus tard, en étudiant l'anhydride carbonique, ANDREWS (26) observait à son tour qu'il n'est plus possible, au-dessus de son point critique, de distinguer le liquide du gaz : à la température critique, les deux phases deviennent identiques. Le domaine des phénomènes critiques s'est depuis considérablement enrichi, autant par l'élaboration de nombreuses théories que par la découverte de nouveaux types de systèmes. Parmi ceux-là, les systèmes fluides à un seul constituant (fig. 12) restent les plus familiers et nos résultats concernant les phases bidimensionnelles adsorbées

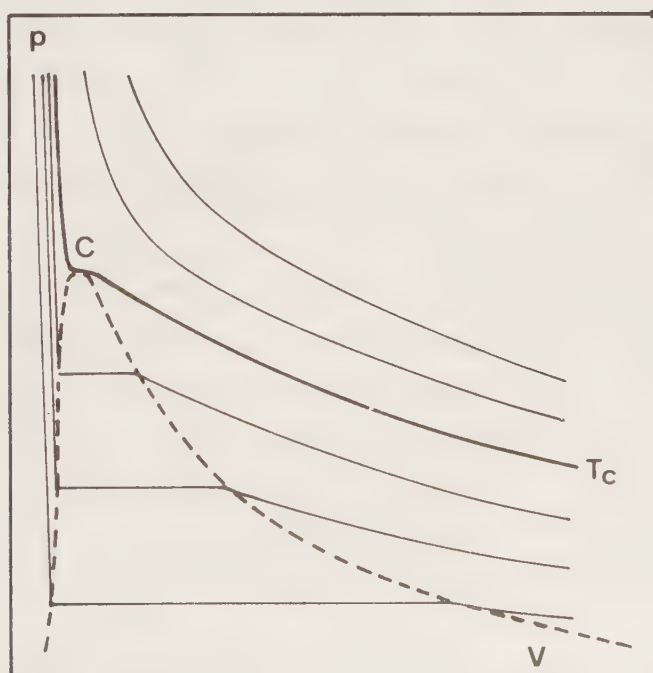


Fig. VI.12 : Isothermes d'un corps pur au voisinage du point critique

s'apparentent, à la dimensionnalité du système près, à ce type. Les mélanges fluides présentent également des phases critiques mais, tandis qu'elles étaient invariantes dans le cas des systèmes à un seul constituant, elles présentent ici $m-1$ degrés de liberté, si m est le nombre de leurs constituants. Un mélange binaire, par exemple, possède, dans l'espace des grandeurs intensives, une ligne critique au lieu d'un point critique, pour le constituant pur. Les mélanges présentent une autre particularité importante par rapport aux systèmes à un seul constituant : il existe des points critiques en phase solide (alliages) alors que dans les systèmes purs, non seulement toutes les tentatives expérimentales de mise en évidence d'un point critique liquide-solide se sont soldées par un échec, mais BRIDGMAN (27) entre autres, pense que de tels points n'existent pas. Beaucoup moins connus sont les phénomènes de démixtion gaz-gaz, observés pour la première fois en 1940 par KRICHEVSKII (28) avec le couple $N_2 - NH_3$. Ce phénomène a été observé avec d'autres mélanges binaires ou plus rarement ternaires, qui ont été répertoriés par WEALE (29) ; son observation nécessite d'opérer à une température supérieure à la température critique du composant le moins volatil. On peut citer encore d'autres types de phénomènes critiques. Au-dessus de la température de Curie des cristaux ferromagnétiques, l'aimantation spontanée disparaît et de ce fait, la distinction entre domaines voisins d'orientation magnétique différente s'estompe. Dans certains composés métalliques binaires tels que l'alliage Cu-Zn, chaque espèce chimique occupe préférentiellement un sous-réseau cristallin tant que la température reste assez faible ; si elle s'accroît, on assiste à une transition "ordre - désordre". Il est à remarquer que, dans ces deux derniers exemples, la distinction entre les deux phases en équilibre, quand elle existe, ne se fait plus sur des critères de densité mais de symétrie. D'autres exemples peuvent être cités ; ils figurent en particulier dans les références 36 et 55.

Bien que certains systèmes expérimentaux n'aient été découverts que tardivement, la majeure partie des faits fondamentaux est connue depuis plus de cinquante ans. Le domaine des phénomènes critiques montre toutefois un net regain d'activité dont l'origine semble coïncider avec la résolution exacte par ONSAGER en 1944 du modèle d'Ising bidimensionnel. De ce fait, il est coutumier de diviser l'histoire des phénomènes critiques en une ère "classique" et une ère "moderne".

Les théories classiques ont été illustrées bien sûr par VAN DER WAALS (31) dès 1873, mais aussi par WEISS (32) en 1907 pour les systèmes magnétiques et par ORNSTEIN et ZERNIKE (33) en 1914 pour les systèmes fluides. Ces théories ont eu le grand mérite de fournir très tôt des interprétations qualitatives aux phénomènes observés mais ont vu leurs prévisions quantitatives rapidement mises en défaut par les résultats expérimentaux de plus en plus nombreux et précis. Ces théories, parmi lesquelles figure celle plus récente de LANDAU (34) admettent implicitement que l'énergie libre de Helmholtz est une fonction analytique qui peut être développée en série de Taylor au voisinage du point critique, une hypothèse qui s'est finalement avérée fausse.

La description moderne des phénomènes critiques utilise un ensemble d'indices, les exposants critiques, qui décrivent le comportement du système considéré au voisinage du point critique. Si l'on étudie la variation avec la température d'une fonction $f(\varepsilon)$ où

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad \text{VI.17}$$

l'exposant critique λ est la limite, si elle existe, ainsi définie

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln(\varepsilon)} \quad \text{VI.18}$$

Ceci revient à écrire :

$$f(\varepsilon) \sim \varepsilon^\lambda \quad (\lambda \neq 0)$$

Cette relation pourra s'écrire sous la forme d'une égalité si l'on reste suffisamment près du point critique.

On peut citer quelques exemples d'exposants critiques. Si l'on veut décrire la forme de la courbe de coexistence des phases liquide et gazeuse d'un système fluide au voisinage du point critique, on utilise l'exposant β , qui relie la différence de densité $\rho_l - \rho_g$ du liquide et du gaz à la température :

$$\rho_l - \rho_g \sim \varepsilon^\beta \quad \text{VI.19}$$

La variable peut ne pas être la température ; ainsi la forme de l'isotherme critique est caractérisée par l'exposant δ qui relie la variation de pression à celle de la densité au voisinage du point critique :

$$p - p_c \sim (p - p_c)^\delta \quad \text{VI.20}$$

La valeur numérique prévue par les théories classiques pour ces exposants est indépendante de la dimensionnalité du système, alors qu'elle en est au contraire fonction quand on la déduit du modèle d'Ising (tableau 17)

	β	δ
Théories classiques	0,5	3
Modèle d'Ising - 2 dimensions	0,125	15
Modèle d'Ising - 3 dimensions	0,312	5,2

TABLEAU VI.17

Valeurs théoriques des exposants critiques β et δ

Pour les systèmes tridimensionnels, on dispose de résultats expérimentaux déjà nombreux (35, 36) qui permettent de juger la validité des différents modèles. Ainsi, pour la majorité des fluides, les valeurs de β sont voisines de 0,34, très différentes de celle prévue par les théories classiques : 0,5 mais peu éloignées de celle déduite du modèle d'Ising : 0,312. Pour δ les valeurs expérimentales sont moins nombreuses (parce que plus difficiles à obtenir) et plus dispersées, mais se situent entre 4 et 5, à nouveau assez éloignées de la valeur classique $\delta = 3$. Ces exemples pourraient être repris avec les autres exposants critiques et montreraient le désaccord fréquent entre les théories classiques et les résultats expérimentaux les plus précis.

L'information expérimentale concernant les systèmes bidimensionnels est considérablement plus réduite, pourtant leur étude présente un intérêt certain. En effet, les valeurs des exposants critiques déterminées rigoureusement à partir du modèle d'Ising bidimensionnel sont très différentes à la fois des autres valeurs théoriques (tableau 17) et des valeurs mesurées pour les systèmes tridimensionnels.

Bien que la présentation des théories des phénomènes critiques, que l'on peut trouver dans le récent ouvrage de STANLEY (37), n'ait pas à figurer dans cette introduction, nous allons décrire rapidement le modèle d'Ising, déjà souvent cité et que nous aurons à utiliser. Ising a proposé en 1925 un modèle de système magnétique dans lequel chaque spin, qui occupe une position fixe au noeud d'un réseau régulier à une, deux ou trois dimensions, peut prendre l'une ou l'autre de deux orientations opposées. Transposé au système fluide, on obtient le "gaz de réseau" où chaque site peut être soit vide, soit occupé par une molécule. La correspondance entre ces deux modèles est schématisé par la figure 2 dans le cas d'un réseau carré bidimensionnel. On suppose ensuite une attraction entre plus proches voisins seulement. Le modèle ainsi défini possède une transition de phase, pourvu que la température soit assez basse.

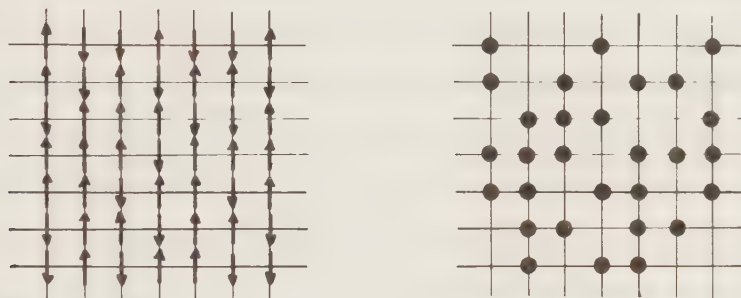


Fig. VI.16 : Equivalence entre les modèles d'Ising et de gaz de réseau.

En une dimension, la résolution exacte du problème est simple (voir par exemple réf. 37, chap. 8) et Ernst Ising avait déjà pu constater que l'on n'observe pas de transition de phase, la température critique étant dans ce cas $T_c = 0$. Il a fallu attendre près de vingt ans pour que le problème bidimensionnel soit résolu rigoureusement par ONSAGER (30) et encore la solution, qui nécessite déjà des calculs élaborés ne concerne-t-elle que le cas d'un réseau carré de spins dans un champ nul, ce qui correspond, pour le gaz de réseau au cas du taux de recouvrement critique : $\theta = \theta_c = \frac{1}{2}$. La valeur $\frac{1}{8}$ de l'exposant β par exemple n'a été calculée qu'en 1952, par YANG (38) à la suite d'une démonstration que STANLEY (37) qualifie de véritable tour de force mathématique. En trois dimensions, même l'espoir d'une solution exacte semble nul à certains, mais des solutions suffisamment précises sont obtenues par des méthodes de développement en série. Il n'existe pas de preuve rigoureuse de la convergence des séries utilisées, mais l'application de ces méthodes aux modèles pour lesquels existe une solution exacte n'a jamais conduit à un résultat différent.

Le succès certain du modèle d'Ising pour les phases volumiques ne doit pas faire oublier que son application aux phases bidimensionnelles adsorbées ne va pas sans certaines difficultés (39). Nous observerons plus loin que ses prévisions des températures critiques rendent assez mal compte de nos résultats expérimentaux.

II - LES TEMPERATURES CRITIQUES DE CONDENSATION BIDIMENSIONNELLES

II.1 - Résultats antérieurs

L'information expérimentale obtenue à ce jour sur les phénomènes critiques dans les phases adsorbées se réduit à la valeur des températures critiques et encore sont-elles le plus souvent déterminées avec une précision faible. Les seules températures critiques qui paraissent sûres ont été déduites de réseaux d'isothermes déterminées de part et d'autre du point critique, et non à partir d'isothermes isolées. Celles de THOMY (24, 41) données avec une précision voisine de 1 Kelvin, correspondent aux condensations en première couche du krypton, du xénon et du méthane sur du graphite, dont la surface, préparée par exfoliation (42, 43), est remarquablement uniforme. Sur le même adsorbant, REGNIER (44) a obtenu la température critique de l'éthane en première et en deuxième couche. FISHER et Mc MILLAN (45) ont étudié les couples Kr - NaBr et CH₄ - NaBr au voisinage du point critique. Dans le dernier cas, la température critique, voisine de 73 K est déterminée avec une précision faible et nous ne la considérons pas comme sûre. Il faut par contre ajouter les déterminations de LARHER (46) concernant les premières couches des couples Ar - CdCl₂ et Kr - CdCl₂ et, avec une précision moindre (± 2 K), Kr - NiCl₂ et CH₄ - NiCl₂. Ces résultats figurent dans le tableau 18 où nous avons porté, outre T_{2c} , les valeurs du rapport T_{2c}/T_{3c} , où les indices 2 et 3 sont relatifs à la dimensionnalité de la phase.

Le nombre de températures critiques connues avec une précision voisine du degré n'atteint donc pas la dizaine. Dans la plupart des autres cas, les isothermes ont été déterminées trop loin du point critique ou en nombre trop réduit. Les valeurs de T_{2c} , dans ces cas, sont souvent déterminées par ajustement à la courbe expéri-

Couple	Réf.	couche	T_{3c} (K)	T_{2c} (K)	T_{2c}/T_{3c}
Kr/graphite	(24, 41)	1	209,4	87	0,41
Xe/graphite	"	1	289,8	117	0,40
CH ₄ /graphite	"	1	190,6	75	0,39
C ₂ H ₆ /graphite	(44)	1	305,3	130	0,425
id.	"	2	"	130	0,425
Kr/NaBr	(40)	1	209,4	78	0,37
Kr/CdCl ₂	(1), (2)	1	209,4	90	0,43
Ar/CdCl ₂	"	1	150,8	78	0,517
CH ₄ /NiCl ₂	"	1	190,6	76	0,40
Kr/NiCl ₂	"	1	209,4	84	0,40

TABLEAU VI.18

Températures critiques bidimensionnelles -
Résultats publiés -

mentale d'une équation théorique, généralement celle de van der Waals, pourtant connue, depuis que l'on est entré dans l'ère "moderne" des phénomènes critiques, pour conduire à des prévisions quantitatives erronées, nous l'avons d'ailleurs remarqué à propos des exposants critiques. Néanmoins, d'assez nombreuses températures critiques sont ainsi proposées (voir par exemple (3) et (47) à (50)). STEELE et KARL (51) ont procédé différemment : en mesurant les capacités calorifiques de demi-couches de néon, argon et krypton adsorbés sur du graphite ou sur du xénon pré-adsorbé sur du graphite, ils observent un maximum à une température qu'ils identifient à la température critique bidimensionnelle. La valeur proposée par ces auteurs dans le cas du krypton sur le graphite: $T_{2c} = 86,5$ K, est en bon accord avec celle déterminée par THOMY à partir des isothermes d'adsorption : $T_{2c} = 87$ K (tableau 18). Il est plus difficile de dire si les valeurs relatives au néon ($T_{2c} = 16,1$ K) et à l'argon ($T_{2c} = 67$ K) sur le graphite, sont aussi précises. Bien que l'on ne connaisse pas la valeur précise de T_{2c} pour

le couple argon-graphite, et cela malgré l'estimation théorique de Mc ALPIN et PIEROTTI (52), $T_{2c} = 65$ K, et l'évaluation par PRENZLOW et HALSEY (53) de la température critique relative à la deuxième couche ($T_{2c}^{(2)} = 78$ K), on peut penser que la valeur proposée par STEELE et KARL est fautive par excès car l'examen du réseau d'isothermes déterminé par JURA et CRIDDLE (fig. 3 de la réf. 54) conduit à localiser T_{2c} au-dessous de 63,8 K. De la même manière, la température critique de l'argon adsorbé sur une monocouche de xénon, estimée par STEELE et KARL à 72 K, semble incompatible avec la forme des isothermes rapportées par PRENZLOW et HALSEY (53), qui conduit à $T_{2c} < 64,57$ K.

II.2 - Détermination des Températures Critiques à partir des Réseaux d'Isothermes

La règle des phases (chapitre II) nous a montré que l'existence d'une partie verticale dans une isotherme d'adsorption était liée à celle de deux phases en coexistence. Un point critique, au-delà duquel existe une phase unique, doit donc se caractériser par la disparition de la partie verticale. Si l'on désigne par N la quantité adsorbée (N_c au point critique), par p la pression de la phase gazeuse et par T la température, on doit avoir, au-dessous de la température critique et pour N voisin de N_c

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_T = 0$$

tandis que cette expression croît rapidement au-dessus du point critique. La méthode de détermination de la température critique s'en déduit immédiatement : si l'on porte l'inverse de la pente des isothermes pour $N = N_c$ soit $\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_T$, en fonction de T , on observe un point anguleux pour $T = T_c$.

Des difficultés se présentent toutefois lors de l'utilisation de cette méthode. D'une part, la dispersion de la taille des grains d'adsorbant peut provoquer, comme nous l'avons vu au chapitre V une dispersion des pressions d'équilibre ; par suite, $\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_T$ peut ne pas s'annuler au-dessous du point critique. D'autre part, si l'on avait un grand nombre d'isothermes expérimentales au voisinage de T_{2c} , on n'aurait sans doute pas de point anguleux pour la raison que nous allons exposer.

La compressibilité est reliée à la température, au voisinage du point critique, par une relation de la forme :

$$\chi_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$$

où $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$ et où γ' est un exposant critique. Dans le cas des phases bidimensionnelles, on a :

$$\chi_T = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \vartheta} \right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial \vartheta} \right)_T$$

où A est l'aire de la phase adsorbée et ϑ la pression superficielle que l'on peut relier à la pression p de la phase gazeuse par la relation de Gibbs :

$$RT \, d \ln p = \frac{A}{N} \, d \vartheta$$

d'où il vient

$$d\vartheta = \frac{NRT}{A} \, d \ln p$$

soit

$$\chi_T = \frac{Ap}{N^2 RT} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_T$$

Donc, sur un intervalle de température réduit et pour $T \geq T_c$, la variation de la pente $\left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_T$ de nos isothermes en fonction de la température sera sensiblement celle de χ_T , c'est-à-dire $(-\varepsilon)^{-\gamma'}$. Si γ' possède la valeur déduite de la théorie de van der Waals, soit $\gamma' = 1$, l'inclinaison des isothermes varie brusquement, comme schématisé sur la figure 17. La localisation du point critique ne pose alors

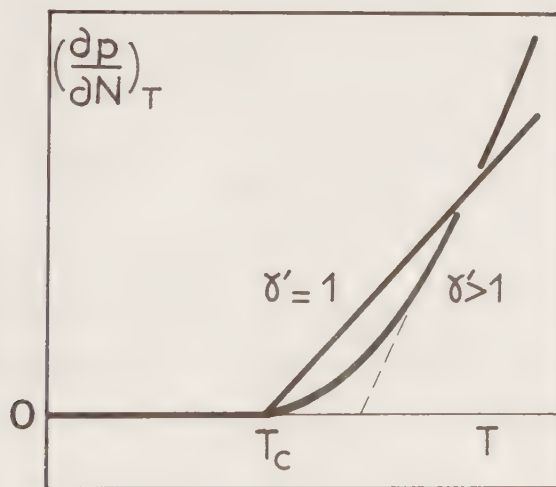


Fig. VI.17 : Détermination de la température critique à partir des pentes des isothermes.

Si γ' est supérieur à 1, une extrapolation linéaire peut conduire à une valeur approchée par excès

aucun problème, mais nous savons qu'il faut regarder les conclusions de la théorie de van der Waals avec circonspection.

Le modèle d'Ising conduit au contraire, dans le cas bidimensionnel, à

$\gamma' = 1,75$ (1,31 en trois dimensions). De toutes manières, dès que γ' est supérieur à 1, la pente de la courbe $(\frac{\partial p}{\partial N})_T$ pour $T = T_c$ est nulle ; le point anguleux n'existe plus et la localisation de la température critique est rendue plus difficile (fig. 17).

Une conséquence de ces remarques est qu'il est probablement très difficile d'avoir T_{2c} avec une précision supérieure à $\pm \frac{1}{10}$ K, même si l'on augmente le nombre d'isothermes expérimentales.

Malgré ces difficultés, l'application de cette méthode semble conduire à des résultats plus sûrs que ceux qui découlent du seul examen visuel d'un réseau d'isothermes ; c'est pourquoi nous l'avons systématiquement utilisée, dans le cas de CdI_2 pour lequel nous n'avons qu'un seul point au dessus de T_{2c} . La figure 18 donne quelques exemples d'application.

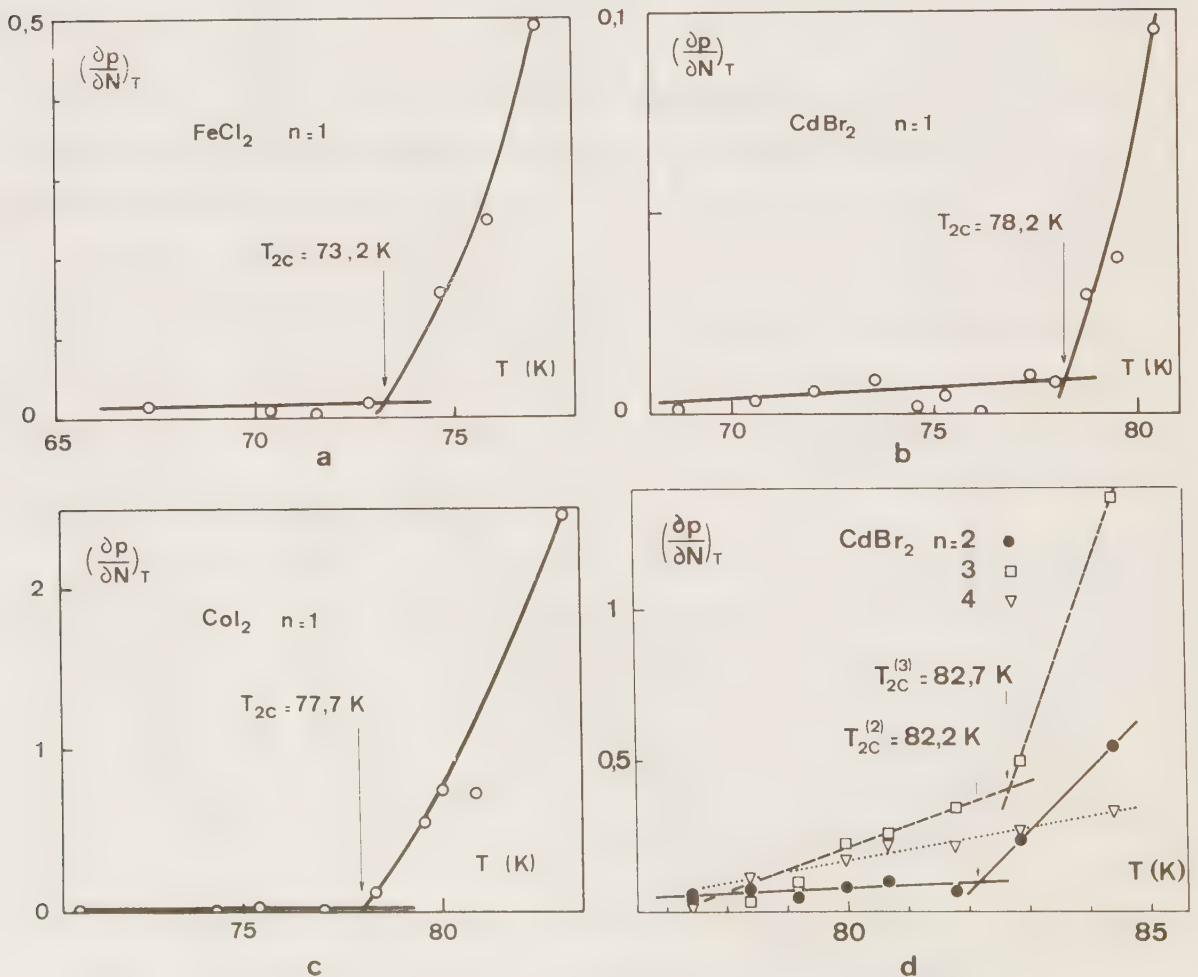


Fig. VI.18 : Détermination des températures critiques à partir de l'inclinaison des isothermes. N (mol.) ; p (N/m²).

On constate que, dans tous les cas, on peut encadrer l'isotherme critique par deux isothermes expérimentales, ce qui précise le domaine d'incertitude que l'on peut adopter. On peut remarquer en outre que l'on obtient une borne supérieure de T_{2c} en remplaçant la courbe tracée à travers les points à $T < T_{2c}$ par une droite, ainsi que l'indique la figure 17 pour les valeurs de χ' supérieures à 1. Nous avons tenu compte de ces deux remarques pour estimer les domaines d'incertitudes associés à chaque valeur de T_{2c} .

La figure 18-d nous montre que la méthode est applicable aux couches condensées au-delà de la première, au moins à la deuxième et à la troisième. Elle semble même y jouer un rôle déterminant car la localisation de T_{2c} à partir du seul examen des marches ne paraît pas possible (voir figures V.12 à 15). En quatrième couche, nous n'avons pas pu mettre en évidence de point critique, pas plus dans le cas de CdBr_2 (fig. V.14) illustré sur la figure 18, que dans celui de FeCl_2 (fig. V.12). Ce résultat peut paraître étonnant. Il ne semble pas, à première vue, que l'on puisse l'attribuer aux erreurs expérimentales. On conçoit par contre, que lorsque n croît, les marches (si elles existent) étant de plus en plus voisines de la pression de saturation, doivent rester quasiment verticales. La méthode des inclinaisons ne peut alors être d'aucun secours et la détermination de la température critique présumée nécessiterait une autre méthode, par exemple celle de STEELE et KARL (51) liée à l'existence d'une anomalie de la capacité calorifique de la couche à T_{2c} , à condition que sa validité ait été vérifiée et que le pic ne doive pas en particulier être attribué, comme le pensent ANTONIOU et al (56) à la fusion de la phase adsorbée.

II.3 - Résultats Expérimentaux

Nous avons rassemblé dans le tableau 19 l'ensemble des valeurs expérimentales de la température critique de condensation bidimensionnelle du méthane en première, deuxième et troisième couches, que nous avons déterminées.

Adsorption de CH_4 sur	n	$T_{2c}^{(n)}$ (K)	Incertitude sur $T_{2c}^{(n)}$ (K)	T_{3c} (K)	$\frac{T_{2c}^{(n)}}{T_{3c}}$
FeCl_2	1	73,2	0,4	190,6	0,384
CdCl_2	1	74,7	0,7		0,390
NiBr_2	1	73,1	0,6		0,384
CdBr_2	1	78,2	0,3		0,410
CoI_2	1	77,7	0,5		0,408
FeI_2	1	83,0	0,5		0,435
CdI_2	1	92,4	0,3		0,485
CaI_2	1	92,7	0,2		0,486
PbI_2	1	91,4	0,4		0,480
FeCl_2	2	80,2	0,5		0,421
CdCl_2	2	81,4	0,4		0,427
CdBr_2	2	82,2	0,4		0,431
PbI_2	2	85,7	0,4		0,450
FeCl_2	3	80,2	0,5		0,421
CdCl_2	3	81,8	0,8		0,429
CdBr_2	3	82,7	0,4		0,434
PbI_2	3	86,2	0,4		0,452

TABLEAU VI.19

Températures critiques de condensation bidimensionnelle de CH_4 en 1ère,
2ème et 3ème couches

11.4 - Influence du Relief sur les Températures Critiques

Le phénomène le plus marquant que l'étude des températures critiques de condensation bidimensionnelle ait mis en évidence est leur corrélation étroite avec la compatibilité dimensionnelle des réseaux de l'adsorbat et de l'adsorbant. C'est d'ailleurs en bonne partie pour en confirmer l'idée, émise par LARHER (1) à partir d'un nombre restreint de résultats expérimentaux, que cette étude a été réalisée. Les valeurs des incompatibilités dimensionnelles i des différents adsorbants avec le méthane sont portées dans le tableau 20 en regard des températures critiques correspondantes.

Adsorption de CH_4 sur	a (Å)	$i = \frac{a - d}{d}$ (%)	$T_{2c}^{(1)}$ (K)	$\frac{T_{2c}^{(1)}}{T_{3c}}$	$T_{2c}^{(2)}$ (K)	$\frac{T_{2c}^{(2)}}{T_{3c}}$	$T_{2c}^{(3)}$ (K)	$\frac{T_{2c}^{(3)}}{T_{3c}}$
FeCl_2	3,579	- 16,2	73,2	0,384	80,2	0,421	80,2	0,421
NiBr_2	3,708	- 13,2	73,1	0,384	-	-	-	-
CdCl_2	3,844	- 10,0	74,7	0,390	81,4	0,427	81,8	0,429
CoI_2	3,96	- 7,3	77,7	0,408	-	-	-	-
CdBr_2	3,985	- 6,7	78,2	0,410	82,2	0,431	82,7	0,434
FeI_2	4,04	- 5,4	83,0	0,435	-	-	-	-
CdI_2	4,24	- 0,7	92,4	0,485	-	-	-	-
CaI_2	4,48	4,9	92,7	0,486	-	-	-	-
PbI_2	4,555	6,6	91,4	0,480	85,7	0,450	86,2	0,452

TABLEAU VI.20

Températures critiques et incompatibilités dimensionnelles i . Pour CH_4 ,

$$T_{3c} = 190,6 \text{ K} \quad \text{et} \quad d = 4,27 \text{ Å}$$

L'influence du relief, évidemment plus forte sur la première couche que sur les suivantes, est très clairement mise en évidence par la figure 19. La première constatation importante est la présence d'un maximum de $T_{2c}^{(1)}$ au voisinage de la compatibilité parfaite, c'est-à-dire lorsque les molécules adsorbées se trouvent à leur distance optimale d'interaction. Les interactions latérales sont alors maximales

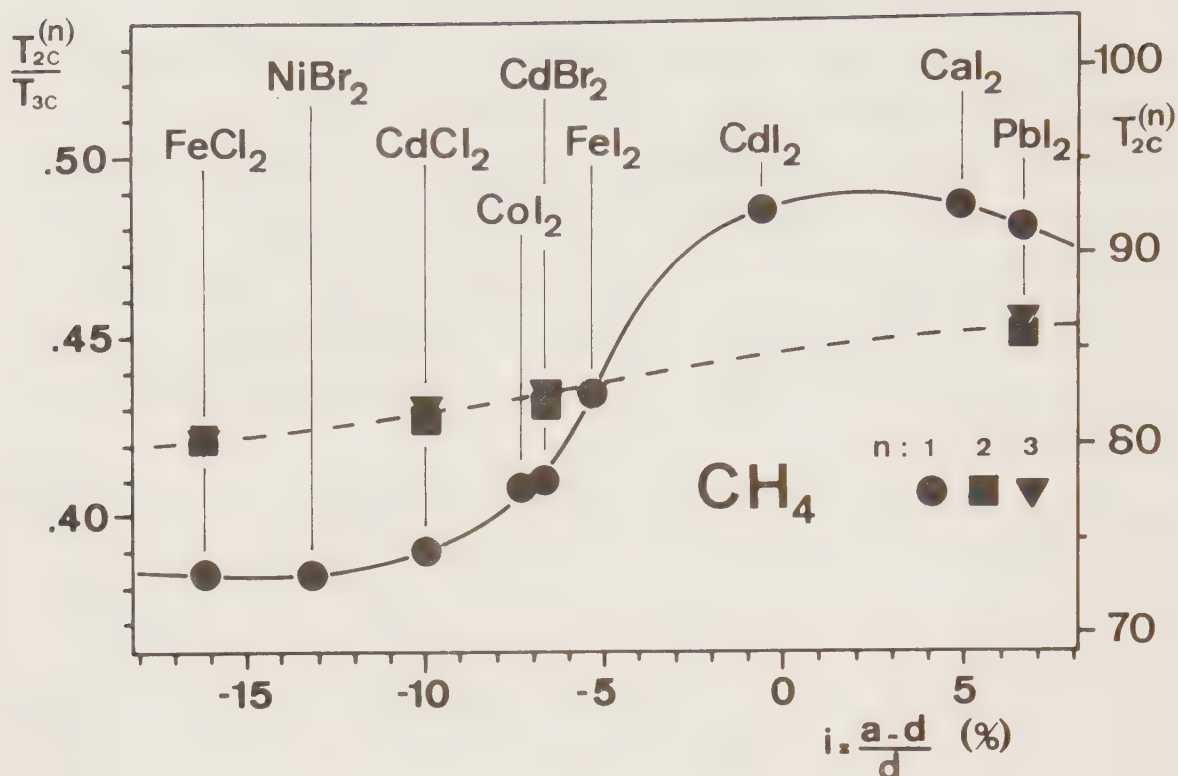


Fig.VI.19 : Variation des températures critiques $T_{2c}^{(n)}$ de condensation du méthane adsorbé en $n^{\text{ième}}$ couche avec l'incompatibilité dimensionnelle i des réseaux du méthane (d) et de l'adsorbant (a)

et il en est de même, en conséquence, de la stabilité de la couche adsorbée. Si le désaccord paramétrique des réseaux s'accroît, la distance intermoléculaire moyenne dans la couche adsorbée croît également aussi bien pour $i > 0$ que pour $i < 0$ (voir le paragraphe 1.3 et la figure 5) et il faut s'attendre à une chute de la température critique. On l'observe en effet, très nette du côté des incompatibilités négatives, mais par contre à peine sensible pour $i < 0$. La courbe expérimentale est franchement dissymétrique ; ceci constitue une deuxième remarque importante.

On peut préciser la forme de la courbe à laquelle il faudrait s'attendre si le modèle d'Ising s'appliquait ; alors la température critique serait simplement proportionnelle à w , énergie d'interaction entre plus proches voisins. Nous ne connaissons pas les valeurs exactes de w , mais une approximation convenable consiste à supposer w proportionnel à u_{11} . Nous avons calculé, dans la première partie de ce chapitre, les valeurs des énergies d'interaction perpendiculaires $u^{(\infty)} - u^{(1)}$ (tableau 2) ; connaissant les valeurs de $u^{(\infty)} - u^{(1)}$ (tableau 1), on en déduit celles de $u_{11}^{(\infty)} - u_{11}^{(1)}$. Le couple $\text{CH}_4 - \text{CdI}_2$ ayant une bonne compatibilité dimensionnelle et correspondant à une valeur maximale de T_{2c} , on peut utiliser l'expression ci-dessous pour calculer la valeur de T_{2c} pour les autres couples adsorbat - adsorbant.

$$\frac{u_{11}^{(\infty)} - u_{11}^{(1)}}{|u_{11}^{(\infty)}|} = \frac{T_{2c_{\text{max}}} - T_{2c}}{T_{2c_{\text{max}}}} \approx \frac{T_{2c(\text{CdI}_2)} - T_{2c}}{T_{2c(\text{CdI}_2)}} \quad \text{VI.21}$$

Il faut noter que, dans le modèle d'Ising, w représente l'énergie d'interaction latérale à zéro degré, mais que l'erreur faite en prenant $u_{11}^{(\infty)} - u_{11}^{(1)}$ à la température $\langle T \rangle$ des expériences, est faible, car cette différence varie peu avec la température. Les valeurs expérimentales de T_{2c} et celles déduites de la relation [21] figurent dans le tableau 21 et sont illustrées par la figure 20. Pour $i < 0$, l'accord entre ces valeurs n'est pas trop mauvais, compte tenu des approximations et on observe en particulier la décroissance de T_{2c} attendue. On constate par contre que la courbe calculée est sensiblement symétrique par rapport à $i = 0$, ce qui est en désaccord marqué avec les résultats expérimentaux.

La prise en considération de la seule énergie d'interaction latérale semble donc insuffisante pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Lors de la comparaison que nous venons de faire, nous avons seulement cherché à vérifier la relation de proportionnalité température critique - énergie latérale. Le modèle d'Ising permet en fait d'évaluer directement la première à partir de la seconde. Dans le cas d'un réseau triangulaire plan, par exemple, il existe la relation suivante (55) :

$$\frac{4 k T_c}{c w} = - 0,6068$$

Adsorbant	T (K)	i (%)	$u^{(\infty)} - u^{(1)}$	$u^{(\infty)} - u^{(1)}$ (cal.mol ⁻¹)	$u^{(\infty)} - \frac{1}{2} u^{(\infty)}$ (tab.IV.5)	$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{u^{(\infty)}}$	T _{2c} calc. (K)	T _{2c} exp. (K)
NiCl ₂ (23)	75,0	- 17,0	505	- 211	- 878	0,240	70,2	74
FeCl ₂	70,5	- 16,2	501	- 140	- 899	0,156	78,0	73,2
NiBr ₂	70,8	- 13,2	514	- 255	- 898	0,284	66,2	73,1
CdCl ₂	72,0	- 10,0	423	- 213	- 892	0,239	70,3	74,7
CoI ₂	73,4	- 7,3	692	- 116	- 885	0,131	80,3	77,7
CdBr ₂	75,4	- 6,7	634	- 105	- 876	0,120	81,3	78,2
FeI ₂	82,0	- 5,4	-	-	- 844	-	-	83,0
CdI ₂	90,1	- 0,7	850	+ 25	- 804	- 0,031	95,3	92,4
CaI ₂	90,4	4,9	529	- 117	- 802	0,146	78,9	92,7
PbI ₂	87,5	6,6	726	- 124	- 817	0,152	78,4	91,4

TABLEAU VI.21

Températures critiques expérimentales et théoriques - Remarque : nous avons adopté pour NiCl₂ T_{2c} exp. = 74 K ; la valeur proposée par LARHER (1) T_{2c} = 76 K (tableau 18) nous ayant parue surestimée

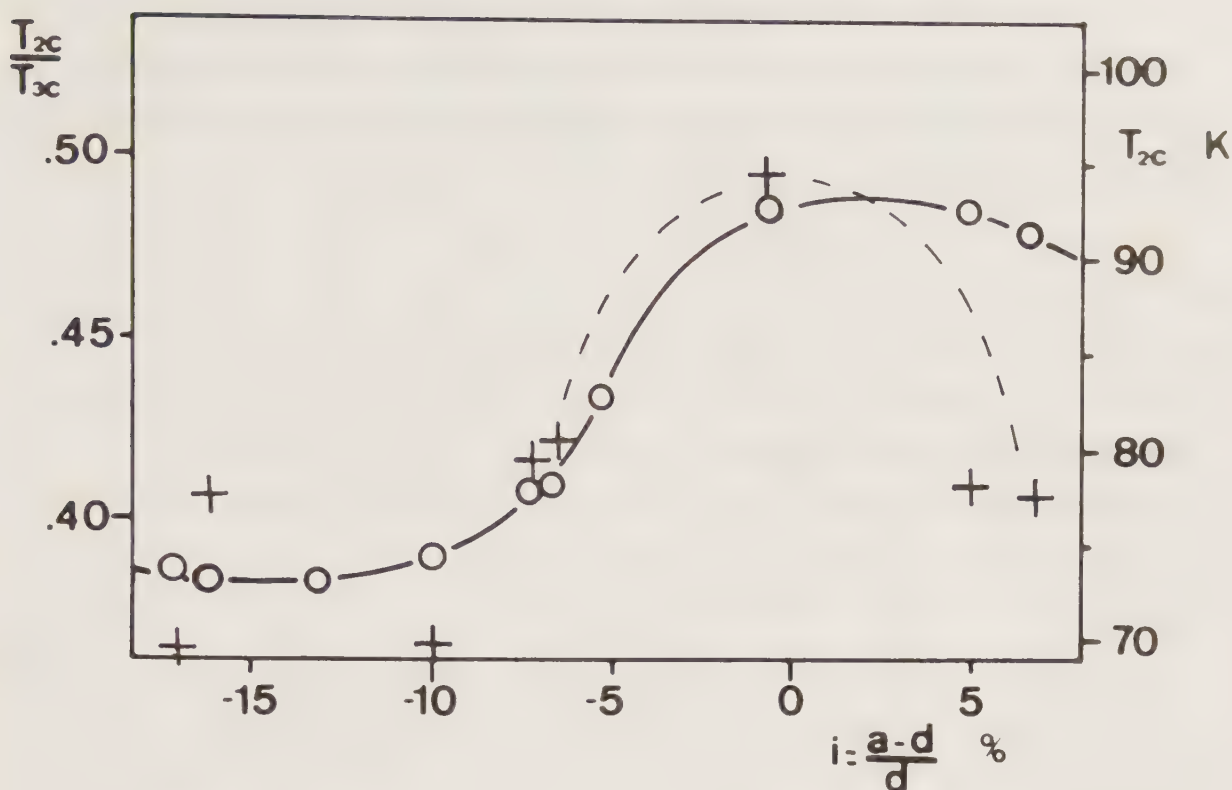


Fig. VI.20 : Températures critiques expérimentales (0) et théoriques (+) calculées à partir de l'énergie d'interaction latérale et du modèle d'Ising

k est ici la constante de Boltzmann et c le nombre de plus proches voisins, égal à 6 pour un réseau triangulaire plan ; w est l'énergie d'interaction entre deux molécules. Du fait que $u_{ii}^{(1)}$ représente l'énergie molaire d'interaction avec tous les voisins et en particulier les six premiers, on a la relation :

$$u_{ii}^{(1)} \approx 3 Nw$$

où N est le nombre d'avogadro. A partir des deux relations précédentes, on déduit facilement que, dans le cas de CdI_2 par exemple, pour lequel $u_{ii}^{(1)} = -829 \text{ cal.mol}^{-1}$ (déduit du tableau 21), $T_{2c} = 126 \text{ K}$. Il faut noter qu'en utilisant la relation précédente, on utilise certainement une valeur trop faible de w puisque celui-ci est relatif à $T = 0$ alors que $u_{ii}^{(1)}$ est relatif à la température $\langle T \rangle$ des expériences. La valeur de T_{2c} ainsi calculée constitue donc certainement une borne inférieure ; elle est pourtant déjà notablement plus forte que la valeur expérimentale $T_{2c} = 92,4 \text{ K}$. Ceci montre à nouveau l'insuffisance du modèle.

Une procédure souvent utilisée pour l'interprétation des températures critiques consiste à comparer la valeur expérimentale du rapport T_{2c}/T_{3c} à une valeur déduite d'un modèle théorique (voir par exemple réf. 49). Ainsi, pour le modèle de van der Waals, on a :

$$\frac{T_{2c}}{T_{3c}} = 0,5$$

Pour le modèle d'Ising, la situation est plus complexe puisque la température critique est fonction de la structure du cristal considéré, mais si l'on compare des réseaux compacts (triangulaire avec 6 premiers voisins en deux dimensions, cubique à faces centrées avec 12 premiers voisins en 3 dimensions), on obtient :

$$\frac{T_{2c}}{T_{3c}} = 0,37$$

Si l'on introduit dans la résolution du modèle d'Ising des approximations destinées à rendre les calculs plus simples, comme l'approximation quasi-chimique ou celle de Bragg-Williams, on est conduit à des valeurs de T_{2c}/T_{3c} intermédiaires. On remarque que les valeurs théoriques de T_{2c}/T_{3c} sont éloignées entre elles, comme le sont les valeurs expérimentales connues, puisqu'elles varient de 0,37 à 0,517 (tableau 18). Dans ces conditions, on se rend compte qu'il est assez vain de vouloir juger la validité d'un modèle théorique sur l'accord avec une expérience plus ou moins isolée et imprécise, du rapport T_{2c}/T_{3c} qu'il prévoit.

Il est plus intéressant au contraire de comparer l'ensemble des résultats connus. On observe alors que les cas expérimentaux qui conduisent à une valeur minimum du rapport T_{2c}/T_{3c} sont ceux pour lesquels le relief de potentiel est le plus faible : cas de l'adsorption de Kr, Xe, CH_4 sur le graphite pour lesquels $0,39 < T_{2c}/T_{3c} < 0,41$ (tableau 18) (le cas du couple Kr - NaBr, qui conduit à $T_{2c}/T_{3c} = 0,37$ est différent dans la mesure où le plan superficiel de NaBr possède une symétrie carrée qui impose probablement une structure énergétiquement très défavorable à la couche de krypton qui s'y condense). Dans la plupart des autres cas les valeurs de T_{2c}/T_{3c} sont plus élevées, tandis que le relief de potentiel est plus accentué. En se basant sur ces remarques, l'allure de la courbe qui relie T_{2c}/T_{3c} à i (fig. 19) peut s'interpréter de la manière suivante. Dans les cas de CdI_2 , CaI_2 et PbI_2 , nous avons vu précédemment que les molécules adsorbées pouvaient être considérées comme localisées dans les puits de potentiel. Ceux-ci auraient alors pour effet de stabiliser la couche adsorbée et donc d'élever sa température critique en gênant les corrélations à longue distance qui vont

de pair avec l'établissement d'un phénomène critique. Ainsi, pour $i > 0$, la diminution (en valeur absolue) de l'énergie d'interaction quand i croît ne jouerait qu'un rôle secondaire. Pour les valeurs négatives de i , au contraire, cet effet stabilisateur des puits de potentiel ne se manifesterait plus que très faiblement, puisque la couche adsorbée n'est plus en coïncidence parfaite avec l'adsorbant, une fraction notable des atomes d'adsorbat ne se trouvant pas dans les puits de potentiel; mais nous avons vu que, dans ce cas, la relation de proportionnalité entre T_{2c} et l'énergie d'interaction latérale était approximativement vérifiée.

Nous allons voir que les valeurs de T_{2c} observées en deuxième et troisième couches étayaient cette interprétation. Si l'écart entre $T_{2c}^{(1)}$ et $T_{2c}^{(2)}$, où les indices supérieurs représentent comme d'ordinaire le numéro de la couche, est net, celui que l'on observe entre $T_{2c}^{(2)}$ et $T_{3c}^{(3)}$ est pratiquement nul. On peut donc admettre que l'influence de l'adsorbant a pratiquement cessé dès la 2ème couche. Il ne reste plus que celle, plus faible, de la couche de méthane sous-jacente et l'on observe en fait que le rapport $\frac{T_{2c}^{(n)}}{T_{3c}}$ pour $n > 1$ est sensiblement constant et voisin de 0,43, valeur assez peu élevée. Ainsi le passage de la première à la seconde (ou à la troisième) couche adsorbée correspondrait au passage d'une couche non en coïncidence avec l'adsorbant à une couche en coïncidence avec la couche de CH_4 sous-jacente dans les cas de $FeCl_2$, $CdCl_2$ et $CdBr_2$, ce qui conduit à l'augmentation de la température critique.

Au contraire, dans le cas de PbI_2 , les $n^{ièmes}$ couches ($n > 1$) seraient moins stabilisées par le relief de potentiel de la couche de méthane sous-jacente que la première ne l'était par les puits de potentiel profonds à la surface de PbI_2 . Ceci est en accord avec la décroissance de T_{2c} observée, qui conduit à la forme singulière d'isotherme de la figure 21 (isotherme extraite du réseau V.15), singulière parce qu'à une marche verticale succède une marche très inclinée et parce que l'on aurait pu s'attendre à une croissance de T_{2c} , la compatibilité de la deuxième couche avec la première étant certainement meilleure que celle de la première avec l'adsorbant.

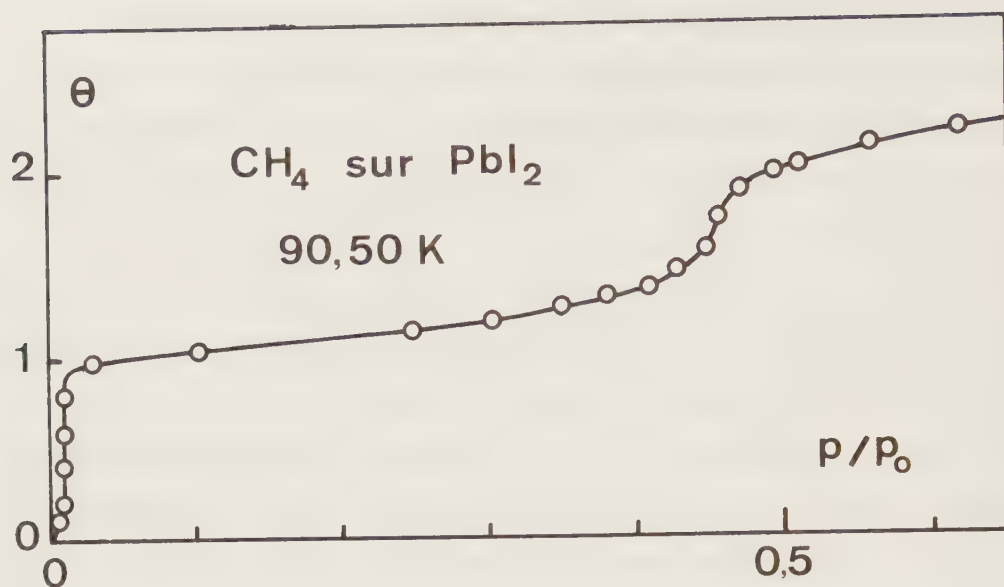


Fig.VI.21 : La température critique n'est pas encore atteinte en première couche ($T_{2c}^{(1)} = 91,4$ K) tandis qu'elle est nettement dépassée en deuxième couche ($T_{2c}^{(2)} = 85,7$ K).

Le rôle combiné des forces d'interaction latérale et des puits de potentiel, que STEELE et KARL (51) avaient clairement entrevu à partir de résultats expérimentaux pourtant peu nombreux, ne permet sans doute pas de rendre compte totalement des valeurs des températures critiques, comme nous le verrons plus loin à propos de l'argon, mais on peut sur ces bases présumer de l'allure de la courbe T_{2c}/T_{3c} en fonction de i pour les valeurs de i extérieures à l'intervalle auquel nous avons accédé expérimentalement.

Pour les valeurs de l'incompatibilité dimensionnelle inférieures à - 17% (cas de CH₄ - NiCl₂), on peut s'attendre à une légère remontée de la température critique. En effet, nous avons vu au chapitre précédent qu'une incompatibilité négative conduisait à une dilatation de la couche adsorbée, mais que celle-ci passait par un maximum au voisinage d'une quinzaine de pour cent (voir fig. V.5). Pour des valeurs supérieures, une dilatation plus faible va provoquer une augmentation de l'énergie d'interaction latérale (en valeur absolue) et corrélativement de la température critique.

Du côté des incompatibilités positives, la couche adsorbée restera en coïncidence avec le réseau adsorbant tant que la dilatation qui en résulte ne sera pas trop importante. Au delà, une couche adsorbée déformée, aux molécules non localisées dans les puits de potentiel, mais situées à des distances plus proches de leur distance d'équilibre, sera énergétiquement favorisée. Il faut s'attendre alors à une décroissance probablement brutale de T_{2c} , l'ordre n'étant plus imposé à la couche adsorbée par les puits de potentiel. C'est en fait ce que nous avons constaté avec le couple Ar - PbI_2 pour lequel $i = +18,5\%$. Sa température critique est sensiblement inférieure à 65,3 K, aussi bien en première qu'en seconde couche, comme le montre l'isotherme de la figure 22. On a donc $T_{2c}/T_{3c} < 0,43$ puisque $T_{3c} = 150,8$ K pour l'argon. Ceci constitue en fait une décroissance de T_{2c} plus forte qu'il n'y paraît, d'abord parce qu'il s'agit d'une borne supérieure et que

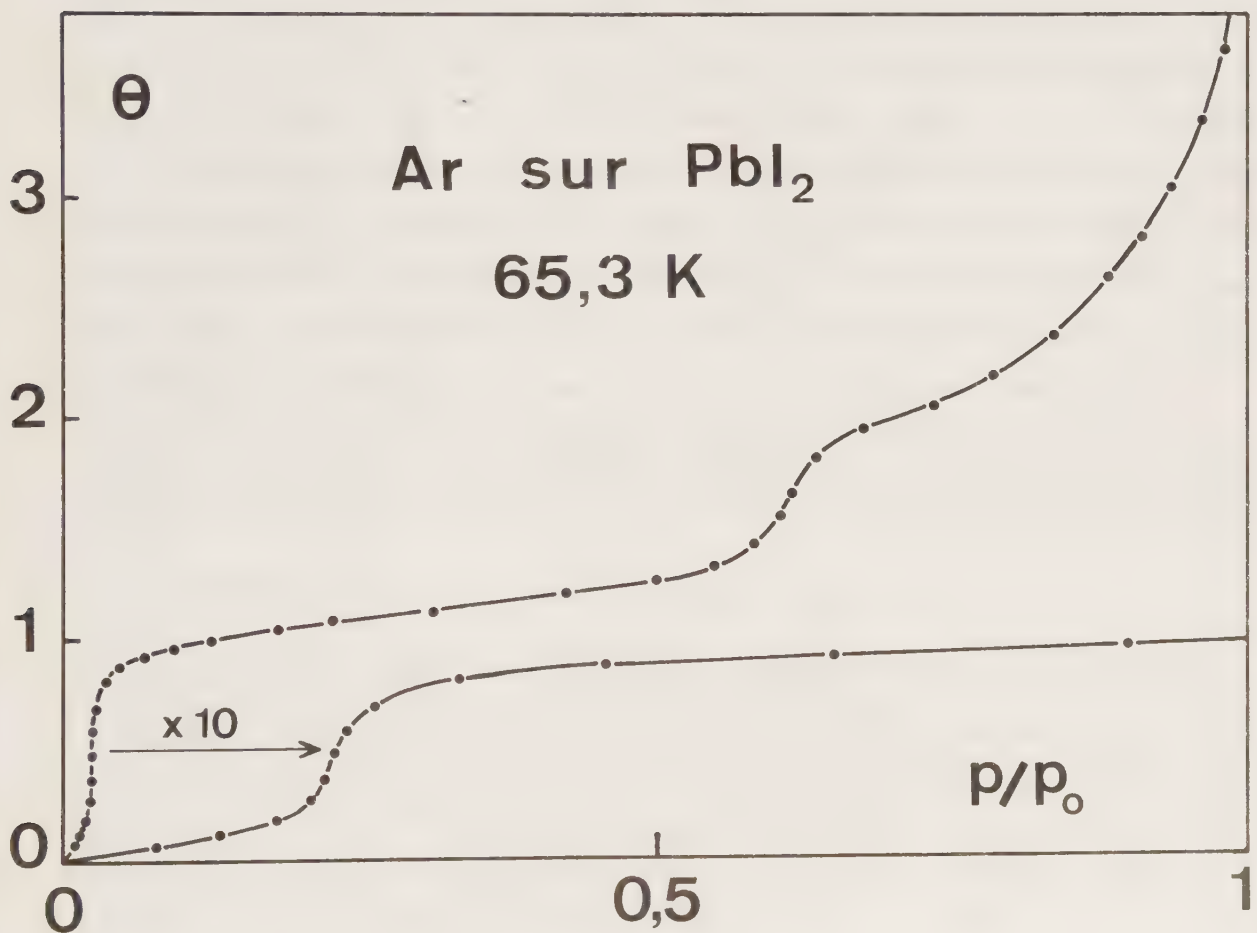


Fig. VI.22 : Isotherme d'adsorption d'Argon sur PbI_2 à une température supérieure aux températures critiques en première comme en deuxième couches.

T_{2c} pourrait bien être voisin de 62 K, auquel cas $T_{2c}/T_{3c} = 0,41$, ensuite parce que les valeurs maximales de T_{2c}/T_{3c} pour l'argon semblent nettement supérieures à celles du méthane. En effet, l'étude du couple Ar - CdCl_2 (1, 2), pour lequel $i \approx 0$, conduit à $T_{2c}/T_{3c} = 0,517$ (tableau 18).

Cette valeur élevée du rapport T_{2c}/T_{3c} nous ramène à la remarque selon laquelle notre interprétation qualitative ne rend pas compte de la totalité des résultats expérimentaux et en particulier de cette différence de comportement entre l'argon et le méthane. On pourrait essayer de faire intervenir l'énergie d'interaction perpendiculaire en supposant qu'une énergie plus forte provoque une élévation de la température critique, mais ceci ne va pas sans quelques difficultés. D'une part, si on fait la comparaison à i donné ($i = 0$), on constate que la différence est plutôt dans le mauvais sens puisque l'énergie d'interaction perpendiculaire est très légèrement plus faible avec l'argon qu'avec le méthane (fig. 3). D'autre part, on devrait observer, toujours à incompatibilité donnée, une valeur de T_{2c} plus élevée sur un iodure que sur un bromure. Or CoI_2 et CdBr_2 , de paramètre cristallin voisin, conduisent à des valeurs de T_{2c} voisines. L'étude de l'adsorption de l'argon sur d'autres adsorbants que CdCl_2 permettra probablement de trouver les raisons de ce comportement. Il est possible que le maximum de la courbe reliant T_{2c} à i (fig. 19) n'ait pas la forme arrondie que nous lui avons donnée, mais plutôt celle d'un pic au voisinage immédiat de $i = 0$.

Terminons ce paragraphe par une remarque. La température critique, nous l'avons vue, ne varie que faiblement quand on passe de la 2ème à la 3ème couche. En conséquence, on peut considérer que la valeur sensiblement constante obtenue, soit

$$T_{2c} = 0,43.T_{3c} = 82 \text{ K}$$

représente la température critique de condensation bidimensionnelle du méthane sur du méthane, indépendamment de l'adsorbant, avec toutefois une variation maximale de 6% dont l'origine ne nous apparaît pas clairement. Nous ne pensons pas qu'une telle grandeur ait été déterminée pour d'autres composés.

III - EXPOSANTS CRITIQUES BIDIMENSIONNELS

Nos résultats expérimentaux ne sont ni assez nombreux, ni assez précis pour que nous puissions proposer des valeurs numériques significatives pour les exposants critiques. Nous pouvons seulement faire quelques remarques, en particulier sur ceux dont nous avons déjà parlé.

La valeur $\gamma' = 1$ prévue par les théories classiques semble infirmée par les courbes de la figure 18 : il paraît en effet difficile de faire passer une droite par les points expérimentaux à $T > T_{2c}$. Nous n'avons toutefois pas essayé de préciser la valeur de γ' .

Les isothermes d'adsorption physique à marches, pourvu qu'elles aient été déterminées sur un adsorbant à surface uniforme semblent, au voisinage de la température critique, beaucoup plus "collées" à leur tangente d'inflexion qu'une courbe du troisième degré, comme celle prévue par les théories classiques. Nous n'avons cependant pas obtenu de valeur de δ aussi élevée que 15, valeur déduite du modèle d'Ising bidimensionnel.

En essayant de déterminer la forme de la courbe de coexistence au voisinage du point critique, nous avons constaté qu'elle n'était certainement pas parabolique, mais les valeurs dispersées des exposants β que nous avons obtenues ne nous permettent pas de confirmer ou d'infirmar la valeur $1/8$ prévue par le modèle d'Ising bidimensionnel.

La détermination des exposants critiques bidimensionnels est tout à fait réalisable mais nécessite un appareillage plus élaboré que celui dont nous disposions.

IV - DIAMETRES RECTILIGNES

CAILLETET et MATHIAS (45) ont trouvé expérimentalement en 1886 que le lieu des milieux des diamètres de la courbe de coexistence $\rho = f(T)$, quand T varie, est une droite que passe par le point critique. Bien qu'initialement cette droite ait été jugée parallèle à l'axe des températures, des mesures précises (voir par exemple réf. 57) ont montré qu'elle avait en fait une légère pente et une très faible courbure ; toutefois, la "loi des diamètres rectilignes" est à peu près bien suivie.

En deux dimensions, nous avons pu vérifier qu'elle semblait également obéir, malgré l'imprécision sur la localisation de la courbe de coexistence à partir des isothermes d'adsorption ; mais il y a lieu d'associer un diamètre rectiligne à chaque courbe de coexistence et donc à chaque couche.

Dans le diagramme N en fonction de p (et non plus de T), on peut faire sensiblement les mêmes observations, à condition sans doute de rester au voisinage de la température critique. Si l'on examine par exemple le réseau de CH_4 sur CdBr_2 (fig. V.14) reproduit sur la figure 23, on observe que les diamètres des courbes de coexistence (et leur prolongement au-delà de T_{2c} qui passent par les points d'inflexion successifs) ne sont pas parallèles à l'axe des abscisses, mais possèdent une pente d'autant plus négative que le numéro de la couche augmente. L'interprétation de ceci ne semble pas poser de problème : la densité de la couche adsorbée diminue quand la température augmente. Cette remarque a toutefois une certaine importance puisqu'elle impose de considérer avec circonspection les déterminations de chaleurs isostériques, au moins à partir de la deuxième couche, lorsqu'elle ne portent pas sur les parties verticales des courbes.

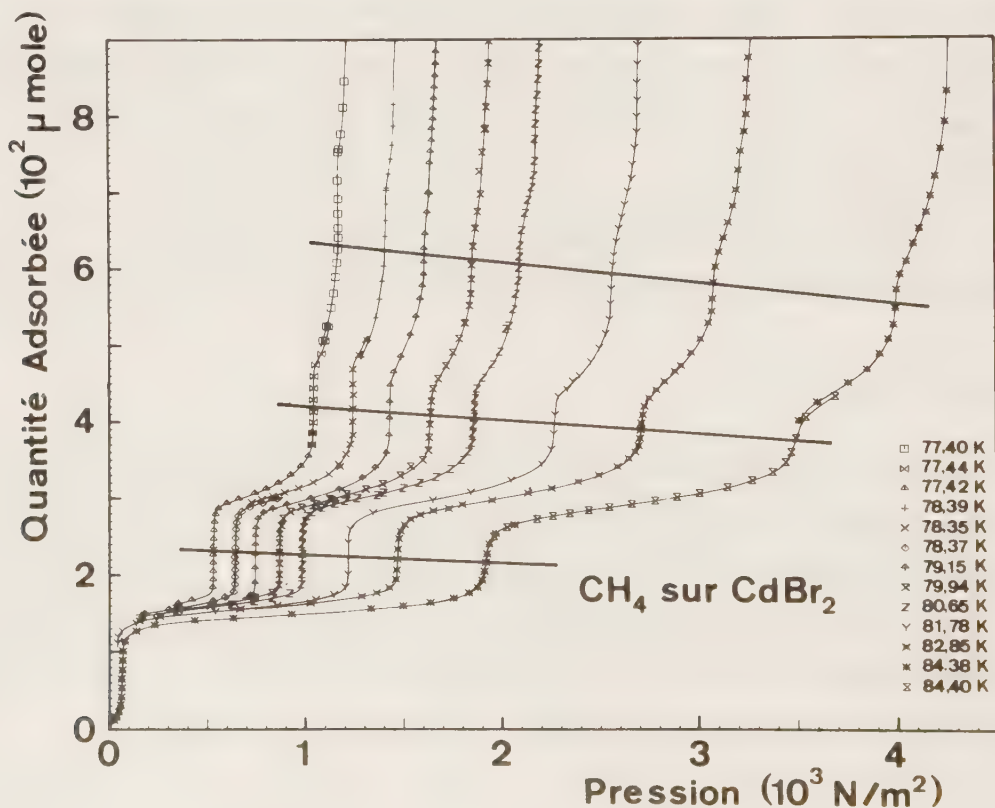


Fig. VI.23 : Inclinaison des diamètres rectilignes successifs

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- (1) Y. LARHER,
Thèse, Orsay (1970)
- (2) Y. LARHER, J. Coll.
J. Coll. Interface Sci. 37, 836 (1971)
- (3) D.M. YOUNG & A.D. CROWELL
Physical Adsorption of Gases - Butterworths - Londres, 1962
- (4) R.W.G. WYCKOFF,
Crystal Structure, Wiley, New-York, 1963
- (5) V.I. VEDENEYEV, L.V. GURWICH, V.N. KONDRAT'YEV,
V.A. MEDVEDEV & Ye.L. FRANKEVICH,
Bond Energies, Ionization Potential and Electron Affinities,
Edward Arnold, London, 1966
- (6) LANDOLT-BORNSTEIN,
Zahlenwerte und Functionen , Springer, Berlin 1950, vol. 1, part. 3 p. 511
- (7) ibid, vol. 1, part. 1 p. 401
- (8) Y.K. SYRKIN & M.E. DYATKINA,
Structure of Molecules and the Chemical Bond; Butterworths, London, 1950
- (9) S.C. GREER & L. MEYER
Z. Angew. Phys. 27, 198 (1969)
- (10) K. CLUSIUS,
Z. Physik. Chem. (B) 3, 41, (1929)

- (11) J.H. COLWELL, E.K. GILL & J.A. MORRISON,
J. Chem. Phys. 39, 635 (1963)

- (12) E.A. GUGGENHEIM & M.L. Mc GLASHAN
Proc. Roy. Soc. A 255, 456 (1960)

- (13) M.L. Mc GLASHAN,
Disc. Faraday Soc. 40, 59 (1965)

- (14) F.C. FRAND & J.H. VAN DER MERVE
Proc. Roy. Soc. A 198, 205 (1949)

- (15) J.J. LANDER & J. MORRISON
Surface Sci. 6, 1 (1967)

- (16) Y.F. YU YAO,
J. Phys. Chem. 69, 2472 (1965)

- (17) J.A. MORRISON & L.E. DRAIN
J. Chem. Phys. 19, 1063 (1951)

- (18) J.A. MORRISON, L.E. DRAIN & J.S. DUGDALE
Canad. J. Chem. 30, 890 (1952)

- (19) K.L. DENNIS, E.L. PACE & C.S. BAUGHMAN
J. Amer. Chem. Soc. 75, 3269 (1963)

- (20) J.A. POPLÉ & F.E. KARASZ
J. Phys. Chem. Solids 18, 28 (1961)

- (21) Voir par exemple D. FOX, MM. LABES & A. WEISSBERGER,
Physic and Chemistry of the Organic Solid State, Interscience
Publ., London, 1963, vol. 1, p. 543

- (22) G.L. POLLACK,
Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964)

- (23) P. MAURICE
Thèse CNAM, Paris 1970

- (24) A. THOMY,
Thèse, Nancy, 1968

- (25) voir J.R. PARTINGTON
An Advanced Treatise on Physical Chemistry : vol 1, the Properties of Gases ;
vol 2, the Properties of Liquids, London (Longmans) 1949-51

- (26) T. ANDREWS
Phil. Trans. 159, 575 (1869)

- (27) P.W. BRIDGMAN
Rev. Mod. Phys. 18, 1 (1946)

- (28) I.R. KRICHEVSKII
Acta Physicochem. U.R.S.S. 12, 480 (1940)

- (29) K.E. WEALE
"Chemical Reactions at High Pressures", Spon, London 1967 p. 55

- (30) L. ONSAGER,
Phys. ReV. 65, 117 (1944).

- (31) J.D. VAN DER WAALS,
Thèse, Université de Leiden (1873)

- (32) P. WEISS,
J. Phys. Rad. Paris 6, 667 (1907)

- (33) L.S. ORNSTEIN & F. ZERNIKE
Proc. Sect. Sci. K. Med.
Akad. Wet. 17, 793 (1914)

- (34) L.D. LANDAU & E.M. LIFSHITZ
Statistical Physics, Pergamon Press, London, 1958, chap. 14

- (35) L.P. KADANOFF et al
Rev. Mod. Phys. 39, 395 (1967)

- (36) P. HELLER,
Experimental Investigations of Critical Phenomena,
Rep. Prog. Phys. 30, 731 (1967)

- (37) H.E. STANLEY
Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena,
Clarendon Press, Oxford (1971)

- (38) C.N. YANG,
Phys. Rev. 85, 808 (1952)

- (39) Y. LARHER,
Physica 42, 455 (1969)

- (40) B.B. FISCHER & W.G. Mc MILLAN
J. Chem. Phys. 28, 549 (1958)

- (41) A. THOMY & X. DUVAL
J. Chim. Phys. 67, 1101 (1970)

- (42) X. DUVAL & A. THOMY
C.R. Acad. Sci. Paris 259, 4007 (1964)

- (43) A. THOMY & X. DUVAL
J. Chim. Phys. 66, 1966 (1969)

- (44) J. REGNIER
Thèse 3ème cycle, Nancy, 1969

- (45) L. CAILLETET & E. MATHIAS
C.R. Acad. Sci. Paris 102, 1202 (1886) ; 104, 1563 (1887)

- (46) L. PAULING
General Chemistry, Freeman & C°, San Francisco, 1970

- (47) B.W. DAVIS & C. PIERCE
J. Phys. Chem. 70, 1051 (1966)

- (48) O.P. MAHAJAN & P.L. WALKER
J. Coll. Interface Sci. 31, 79 (1969)

- (49) R.H. VAN DONGEN,
Physical Adsorption on Ionic Solids, Uitgeverij Waltman, Delft, 1972.

- (50) W.D. MACHIN & S. ROSS
Proc. Roy. Soc. A265, 455 (1962)

- (51) W.A. STEELE & KARL
J. Coll. Interface Sci. 28, 397 (1968)

- (52) J.J. Mc ALPIN & R.A. PIEROTTI
J. Chem. Phys. 41, 68 (1964)

- (53) C.F. PRENZLOW & G.D. HALSEY Jr.
J. Phys. Chem. 61, 1158 (1957)

- (54) G. JURA & D. CRIDDLE
J. Phys. Coll. Chem. 55, 163 (1951)

- (55) M.E. FISHER,
The Theory of Equilibrium Critical Phenomena,
Rep. Prog. Phys. 30, 615 (1967)

- (56) A.A. ANTONIOU, P.H. SCAIFE & J.M. PEACOCK,
J. Chem. Phys. 54, 5403 (1971)

- (57) E.A. GUGGENHEIM
J. Chem. Phys. 13, 253 (1945)

CONCLUSION

L'obtention d'adsorbants présentant une face cristallographique prépondérante nous a permis d'étudier un problème de transition du premier ordre entre phases bidimensionnelles adsorbées.

L'analyse thermodynamique de l'information contenue dans les réseaux d'isothermes d'adsorption du méthane sur des halogénures lamellaires, que nous avons déterminés, nous a permis de faire ressortir le rôle important joué par le relief de la surface adsorbante. Lorsque la dimension des puits de potentiel de l'adsorbant est supérieure (ou très légèrement inférieure) à celle des molécules de méthane, nous avons abouti à la conclusion que ces dernières y sont localisées; ainsi la dilatation linéaire de la première couche adsorbée sur PbI_2 est supérieure à 6%.

Dans le cas inverse, c'est-à-dire lorsque les molécules de méthane ne peuvent se loger, sans une compression excessive, dans les puits de potentiel trop petits de l'adsorbant, nous avons également conclu que la première couche adsorbée était dilatée dans des proportions variables mais pouvant atteindre 16% (cas de l'adsorption sur NiBr_2). Le méthane n'a pas manifesté là de comportement original par rapport aux gaz rares étudiés antérieurement; les phases adsorbées ont à nouveau pu être considérées comme solides.

En ce qui concerne l'énergie d'interaction avec les adsorbants, le méthane semble au contraire se singulariser: les transitions ont été observées à des pressions relatives plus faibles que celles auxquelles on aurait pu les attendre. Aucune certitude n'a été obtenue sur les causes de ce comportement.

En raison de la décroissance rapide de l'influence du substrat - nous avons d'ailleurs obtenu une loi de variation de l'énergie d'interaction adsorbat - adsorbant avec la distance, en $1/r^{3,3}$ - les deuxième, troisième et, le cas échéant, quatrième couches observées, ont probablement une structure voisine de celle de l'adsorbat condensé à la même température.

Néanmoins, nous avons parfois observé des valeurs de l'entropie de ces couches qui nous ont semblées anormalement élevées. Nous en avons attribué la cause à la possibilité d'un passage de la phase adsorbée d'un état solide à un état liquide, passage que la proximité du point de fusion du méthane permettait d'envisager. Il ne s'agit là que d'une première hypothèse dont la validité devra être éprouvée par d'autres expériences.

L'étude des phénomènes critiques dans les phases bidimensionnelles adsorbées nous a essentiellement conduit à la détermination, avec une précision voisine de 0,5 degré, de 17 températures critiques bidimensionnelles. Ceci représente un apport expérimental notable puisque nos résultats constituent environ les deux tiers de l'information expérimentale de précision comparable obtenue à ce jour. L'interprétation des valeurs obtenues a confirmé l'importance prédominante du relief de l'adsorbant sur la structure de la couche adsorbée que l'analyse de l'entropie et de l'énergie avaient dégagée. Un effet supplémentaire a été observé : la couche semble plus stable quand ses molécules sont localisées dans les puits de potentiel de l'adsorbant, ceci se traduisant par une température critique plus élevée.

Le comportement du méthane s'est à nouveau distingué de celui des gaz rares, tout au moins de l'argon, par l'obtention d'une température critique plus faible. Cet effet semble de sens opposé à celui que nous avons mentionné plus haut (pressions relatives de transition plus élevées) et n'en facilite pas l'interprétation.

La connaissance de la structure des phases adsorbées, que l'étude de nouveaux couples adsorbat - adsorbant à surface uniforme permettra de préciser, outre qu'elle présente un intérêt fondamental qui lui est propre, permet sans doute de mieux comprendre d'autres problèmes, qu'ils soient relatifs par exemple à la germination cristalline, aux phénomènes critiques dans les phases volumiques, ou aux phénomènes superficiels qui ont souvent donné lieu à des applications avant que ne soient connus leurs mécanismes.

Vu et Approuvé
NANCY, le 11 juillet 1972
Le Président du Conseil
de l'Université de NANCY I

J.R. HELLUY



